

**Ökosystemtransfer und Cytotoxizität der Platingruppenmetalle Platin  
und Rhodium und weiterer Kfz-emittierter Schwermetalle**

Inauguraldissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
Dr. rer. nat

des Fachbereichs  
Biologie und Geographie  
an der

Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von  
Christoph Singer

aus Ludwigshafen

12. 2008



**Angaben zur Prüfung:**

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden am Institut für Zoologie I der Universität Karlsruhe (TH) und am Institut für angewandte Zoologie/Hydrobiologie der Universität Duisburg-Essen oder an einer anderen, gleichwertigen Einrichtung durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. B. Sures
2. Gutachter: Prof. Dr. A.V. Hirner
3. Gutachter:

Vorsitzender des Prüfungsausschusses: Prof. Dr. W. Kuttler

Tag der mündlichen Prüfung: 26.03.2009



## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. B. Sures für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes und die intensive Betreuung während der Arbeiten.

Herrn Prof. A.V. Hirner danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens

Frau S. Zimmermann möchte ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes danken und nicht zuletzt für die unzähligen Ratschläge, Hilfestellungen und Problemlösungen bei der Bearbeitung der Proben.

Der ganzen Arbeitsgruppe der Abteilung für angewandte Hydrobiologie und Zoologie danke ich für ihre Hilfe und Geduld, die vielen wertvollen Ratschläge und Anregungen sowie die fruchtbaren Diskussionen, sowohl zur Durchführung der Versuche als auch beim Erstellen der Arbeit.

Auch der Arbeitsgruppe Ökologie und Parasitologie der Universität Karlsruhe (TH) und hier besonders Herrn Prof. Taraschewski gebührt mein Dank für den bereitgestellten Arbeitsplatz und die Hilfen.

Die Zelltoxizitätsversuche wurden am Institut für Toxikologie und Genetik am Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes möchte ich mich bei PD Dr. H.F. Krug bedanken. Auch der Arbeitsgruppe möchte ich für die angeregten Diskussionen und vielfältigen Hilfestellungen danken.

Den Herrn S. Solagna und P. Dornseiffer vom Umweltamt des Großherzogtums Luxemburg danke ich für die vielfältige Unterstützung und gute Zusammenarbeit, die Konzeption und die Probenahme der Luftstaub-, Straßenstaub- und Bodenproben.

Für die Begehung der Dauerbeobachtungsstelle an der BAB 5 und die Auswahl und Entnahme der Bodenproben möchte ich den Herrn H. Hartig und K. Rahtkens von der LUBW herzlich danken. Besonders auch für das unkomplizierte zur Verfügung Stellen der benötigten Gerätschaften danke ich herzlich.

Einige Proben wurden in der LUBW aufgeschlossen und gemessen. Besonders möchte ich mich hier bei Herrn Steiner für die Diskussionen, Ratschläge und Hilfen bedanken. Auch Frau M. Trenkle gebührt mein Dank für die Messungen verschiedener Proben.

Danken möchte ich auch Herrn M. Schuhmann für das häufige Einspringen in schwierigen Situationen und die schnelle und kompetente Hilfe bei allen theoretischen und praktischen Fragen und Problemen.

Herrn R. Diaz-Bone und der Arbeitsgruppe des Instituts für Umweltanalytik der Universität Duisburg-Essen möchte ich für die Hilfestellungen und die Möglichkeit danken, dort Messungen durchführen zu dürfen. Frau M. Sulkowski gebührt mein besonderer Dank für die Bereitstellung des Bodenreferenzmaterials.

Ein besonderer Dank geht an meine Eltern, meine Familie und meine Freunde, die mich moralisch Unterstützten und auf ihre Art wesentlich zum Gelingen der Arbeit beitrugen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Freundin Kirsten Handstein bedanken, die mich immer unterstützt hat und mir mit Liebe und viel Geduld auch über schwere Zeiten geholfen hat.

Die Promotion wurde finanziell unterstützt durch ein Promotionsstipendium des Großherzogtums Luxemburg.

# Inhaltsverzeichnis

<b>INHALTSVERZEICHNIS .....</b>	<b>I</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>IV</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>V</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>VI</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>8</b>
<b>2 MATERIAL UND METHODEN .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Analytik .....</b>	<b>15</b>
2.1.1. Probenvorbereitung .....	15
2.1.1.1 Hochdruckaufschluss .....	16
2.1.1.2 Mikrowellenaufschluss .....	18
2.1.1.3 Königswasseraufschluss .....	20
2.1.2. Detektion .....	21
2.1.2.1 Adsorptive kathodische Voltammetrie (ACSV) .....	21
2.1.2.1.1 Grundlagen .....	21
2.1.2.1.2 Pt-Bestimmung .....	23
2.1.2.1.3 Rh-Bestimmung .....	24
2.1.2.2 Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) .....	26
2.1.2.2.1 Grundlagen .....	26
2.1.2.2.2 Durchführung .....	27
2.1.2.3 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) .....	28
2.1.2.3.1 Grundlagen .....	28
2.1.2.3.2 Durchführung .....	30
2.1.3. Validierung der Analytik .....	30
2.1.3.1 Wiederfindung, Nachweisgrenze und Präzision .....	32
2.1.3.2 Referenzmaterialien .....	33
2.1.3.3 Dotierungsversuche .....	35
2.1.3.4 Intermethodenvergleich .....	35
<b>2.2 Freilanduntersuchungen .....</b>	<b>35</b>
2.2.1. Luftstaub .....	37
2.2.1.1 Probestellen .....	37
2.2.1.2 Probenahme .....	38
2.2.2. Straßenstaub/Böden .....	39
2.2.2.1 Probestellen .....	39
2.2.2.2 Probenahme .....	42
2.2.3. Sediment und Wasser .....	43
2.2.3.1 Probestelle .....	43
2.2.3.2 Probenahme .....	45
2.2.4. Pflanzen .....	45
2.2.4.1 Probestellen .....	46
2.2.4.2 Probenahme .....	47
2.2.5. Tiere .....	48

2.2.5.1	Regenwürmer .....	48
2.2.5.1.1.	Probestellen .....	48
2.2.5.1.2.	Probenahme .....	48
2.2.5.2	Mäuse .....	49
2.2.5.2.1.	Probestellen .....	49
2.2.5.2.2.	Probenahme .....	50
<b>2.3</b>	<b>Cytotoxizitätsversuche mit Darmepithelzellen .....</b>	<b>50</b>
2.3.1.	Zellkultur .....	51
2.3.1.1	Kultur der Zellen .....	51
2.3.2.	Test auf Zellvitalität .....	52
2.3.2.1	Grundlagen .....	52
2.3.2.2	Durchführung .....	53
2.3.3.	Test auf Reaktive Sauerstoffspezies .....	54
2.3.3.1	Grundlagen .....	54
2.3.3.2	Durchführung .....	55
<b>2.4</b>	<b>Auswertung der Ergebnisse .....</b>	<b>56</b>
2.4.1.	Anthropogener Faktor .....	56
2.4.2.	Anreicherungsfaktoren .....	57
2.4.3.	Statistische Auswertungen .....	57
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>59</b>
<b>3.1</b>	<b>Analytik .....</b>	<b>59</b>
3.1.1.	Validierung .....	59
3.1.1.1	Straßenstaub/Boden .....	59
3.1.1.2	Pflanzenmaterial .....	60
3.1.1.3	Tierisches Gewebe .....	62
<b>3.2</b>	<b>Freilanduntersuchungen .....</b>	<b>64</b>
3.2.1.	Stäube/Bodenproben .....	64
3.2.1.1	Luftstaub .....	64
3.2.1.2	Straßenstaub/Boden .....	66
3.2.1.3	Sediment und Wasser .....	71
3.2.2.	Pflanzen .....	74
3.2.3.	Tiere .....	77
3.2.3.1	Regenwürmer .....	77
3.2.3.2	Gelbhalsmaus .....	80
3.2.4.	Verhalten der Metalle in der Umwelt .....	82
3.2.4.1	Metallkorrelationen .....	82
3.2.4.1.1.	Boden .....	82
3.2.4.1.2.	Sedimente .....	84
3.2.4.1.3.	Pflanzen .....	84
3.2.4.1.4.	Tiere .....	86
3.2.4.2	Anthropogener Faktor .....	87
3.2.4.2.1.	Stäube/Böden .....	87



3.2.4.2.2.	Sedimente .....	89
3.2.4.2.3.	Pflanzen .....	89
3.2.4.2.4.	Tiere .....	89
3.2.4.3	Ökosystemtransfer.....	91
3.2.4.3.1.	Boden-Pflanze-Transfer .....	91
3.2.4.3.2.	Boden-Wurm-Transfer .....	93
3.2.4.3.3.	Boden-Maus-Transfer.....	95
<b>3.3</b>	<b>Cytotoxizitätsversuche mit Darmepithelzellen .....</b>	<b>97</b>
3.3.1.	Vitalitätsversuche.....	97
3.3.2.	Reaktive Sauerstoffspezies.....	99
<b>4</b>	<b>DISKUSSION .....</b>	<b>103</b>
<b>4.1</b>	<b>Analytik.....</b>	<b>103</b>
4.1.1.	Probenvorbereitung .....	103
4.1.2.	Detektion.....	106
4.1.3.	Validierung der Analytik.....	108
<b>4.2</b>	<b>Freilanduntersuchungen.....</b>	<b>111</b>
4.2.1.	Probenahme.....	111
4.2.2.	Güte der Matrices .....	113
4.2.3.	Metallgehalte in den Umweltkompartimenten .....	116
4.2.3.1	Luftstaub .....	116
4.2.3.2	Straßenstaub/Boden.....	118
4.2.3.3	Sediment/Wasser.....	123
4.2.3.4	Pflanzen.....	126
4.2.3.5	Tiere .....	128
4.2.4.	Korrelationen der Metalle .....	132
4.2.4.1	Straßenstaub/Boden.....	132
4.2.4.2	Sediment.....	133
4.2.4.3	Pflanzen.....	133
4.2.4.4	Tiere .....	134
4.2.5.	Anthropogener Faktor .....	137
4.2.6.	Ökosystemtransfer.....	139
<b>4.3</b>	<b>Cytotoxizitätsversuche mit Darmepithelzellen .....</b>	<b>142</b>
4.3.1.	Toxizitätstests in Zellkultur.....	142
4.3.2.	Test auf reaktive Sauerstoffspezies .....	145
<b>4.4</b>	<b>Bedeutung der Platingruppenelemente für die Umwelt .....</b>	<b>149</b>
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>153</b>
<b>6</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>156</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>171</b>

## Abkürzungsverzeichnis

AAS:	<u>A</u> tom <u>a</u> bsorptionss <u>p</u> ektrosk <u>o</u> p <u>i</u> e
ACSV:	<u>A</u> dsorptive <u>C</u> athodic <u>S</u> tripping <u>V</u> oltammetry
AF:	Anreicherungsfaktor
anF:	anthropogener Faktor
DCF:	2',7'- <u>d</u> ichloro- <u>f</u> luorescein
DNA:	<u>D</u> esoxyribon <u>u</u> clein <u>a</u> cid (Desoxiribonukleinsäure)
EDTA:	<u>E</u> thylend <u>a</u> mmi <u>n</u> o <u>t</u> etra <u>a</u> ceticacid
H <sub>2</sub> DCF-DA:	2',7'- <u>d</u> ichlorodihydro <u>f</u> luorescein- <u>d</u> iacetat
HPA:	<u>H</u> igh <u>P</u> ressure <u>A</u> sher (Hochdruckverascher)
HSP70:	<u>H</u> itzes <u>c</u> hockprotein 70
ICP-MS:	<u>M</u> assens <u>p</u> ektrosk <u>o</u> p <u>i</u> e mit <u>i</u> nduktiv gekoppeltem <u>P</u> lasma
ICP-OES:	<u>O</u> ptische <u>E</u> missionss <u>p</u> ektrometrie mit <u>i</u> nduktiv gekoppeltem <u>P</u> lasma
Kfz:	<u>K</u> raft <u>f</u> ahr <u>z</u> eu <u>g</u>
KW:	<u>K</u> önigswasser(aufschluß)
LC <sub>50</sub> :	<u>L</u> ethal Concentration
LOEC:	<u>L</u> owest <u>O</u> bserved <u>E</u> ffect <u>C</u> oncentration
LUBW:	<u>L</u> andesanstalt für <u>U</u> mwelt, Messungen und Naturschutz <u>B</u> aden- <u>W</u> ürttemberg
MT:	<u>M</u> etallothionein
MTT:	(3-[4,5-Dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyl- <u>T</u> etrazoliumbromid)
MW:	<u>M</u> ikrowellenaufschluß
NADH:	<u>N</u> icotinsäureamid- <u>A</u> denin- <u>D</u> inucleotid
NWG:	<u>N</u> ach <u>w</u> eisgrenze
PFA:	<u>P</u> er <u>f</u> luoralkoxy
PGE:	<u>P</u> latingruppen <u>e</u> lement(e)
ROS:	<u>R</u> eaktive <u>O</u> xygen <u>S</u> pecies
SDS:	<u>S</u> odium- <u>D</u> odecyl- <u>S</u> ulfat

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht der eingesetzten Verbundverfahren.....	16
Abbildung 2: Bildung des Pt-Formazonkomplexes aus Formaldehyd und Hydrazin .....	22
Abbildung 3: Voltammogramm für Platin .....	25
Abbildung 4: Voltammogramm für Rhodium.....	25
Abbildung 5: Probestellen für Luft-/Straßenstaub, Boden sowie Sickerbeckensedimente .....	37
Abbildung 6: Probestelle BAB 5 bei Forst und der Referenzstelle .....	40
Abbildung 7: Probestelle BAB 5 bei Forst Nahaufnahme.....	40
Abbildung 8: Detailabbildung der Probestelle BAB 5: Transsekte.....	41
Abbildung 9: Referenzfläche nahe Blankenloch .....	42
Abbildung 10: Sickerbecken in Luxemburg .....	44
Abbildung 11: Zulauf des Sickerbeckens in Luxemburg .....	44
Abbildung 12: Probestelle für die Entnahme von Pflanzenmaterial an der BAB 5.....	47
Abbildung 13: Reduktion von MTT zu Formazan .....	52
Abbildung 14: Fenton- bzw. Haber-Weiss-Reaktion zur Bildung reaktiver Sauerstoffspezies .....	54
Abbildung 15 : Konzentration von Pt und Rh in Luftstaub .....	65
Abbildung 16 : Konzentration von Mo-, Sb-, Cu-, Zn-, Cd- und Pb in Luftstaub .....	66
Abbildung 17: Konzentration von Pt und Rh Straßenstaub und Boden Luxemburgs.....	67
Abbildung 18: Konzentration von Sb, Mo, Cu, Zn, Cd und Pb in Straßenstaub und Boden Luxemburgs .....	68
Abbildung 19: Konzentration von Pt und Rh in Bodenproben. ....	69
Abbildung 20: Konzentration von Mo, Sb, Cu, Zn, Cd und Pb in Bodenproben.....	70
Abbildung 21: Konzentration von Pt und Rh in Sedimenten .....	72
Abbildung 22 :Konzentration von Mo, Sb, Cu, Zn, Cd und Pb in Sedimenten.....	73
Abbildung 23: Konzentration von Pt und Rh in Spitzwegerich und Schafgarbe.....	74
Abbildung 24: Konzentration von Sb, Mo, Cu, Zn, Cd und Pb in Spitzwegerich und Schafgarbe .....	75
Abbildung 25: Konzentration von Pt und Rh in Rotregenvurmgewebe .....	78
Abbildung 26: Konzentration von Mo, Sb, Cu, Zn, Cd und Pb in Rotregenvurmgewebe .....	79
Abbildung 27: Konzentrationen von Mo, Cu, Zn und Cd in den Mäuseorganen .....	81
Abbildung 28: Anreicherungsfaktoren für Pt und Rh in Spitzwegerich und Schafgarbe.....	91
Abbildung 29: Anreicherungsfaktoren für Mo, Sb, Cu, Zn, Cd und Pb in Spitzwegerich und Schafgarbe .....	92
Abbildung 30: Anreicherungsfaktoren für Pt und Rh im Wurmgewebe.....	93
Abbildung 31: Anreicherungsfaktoren für Mo, Sb, Cu, Zn, Cd und Pb im Wurmgewebe .....	94
Abbildung 32: Anreicherungsfaktoren für Mo, Cu, Zn und Cd in den Mäuseorganen.....	95
Abbildung 33: Zusammenfassung der Ergebnisse für die PGE .....	96
Abbildung 34: Relative Zellvitalitäten nach Exposition mit Pt, Rh, Pd und Anionenkontrollen .....	97
Abbildung 35: Relative Zellvitalitäten nach Exposition mit Sb, Cu, Zn, Cd, Pb und Cr.....	98
Abbildung 36: Relative Zunahme an ROS während der Exposition mit PGE bzw. Anionenkontrollen...	100
Abbildung 37: Relative Zunahme an ROS während der Exposition von Sb, Cu, Zn, Cd, Pb und Cr .....	101
Abbildung 38: Anstieg und Verlauf einiger Metallkonzentrationenim Boden an der BAB 5 .....	122

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Temperaturprogramm des HPA-Heizprogramms.....	17
Tabelle 2.2: Maximale Einwaage und zugegebene Volumina der Aufschlussreagenzien.....	19
Tabelle 2.3: Temperaturprogramm für den Mikrowellenaufschluss für tierisches Gewebe .....	19
Tabelle 2.4: Arbeitsbedingungen der voltammetrischen Pt- bzw. Rh-Bestimmung.....	23
Tabelle 2.5: Messparameter für die ICP-MS .....	28
Tabelle 2.6: Temperaturprogramm und Messparameter für die Cd-Bestimmung mit ET-AAS.....	29
Tabelle 2.7: Temperaturprogramm und Messparameter für die Pb-Bestimmung mit ET-AAS. ....	30
Tabelle 2.8 : Eingesetzte Methoden zur Validierung der Metallanalytik .....	31
Tabelle 2.9: Eingesetzte Referenzmaterialien, Hersteller, Matrix und zertifizierte Metalle.....	34
Tabelle 2.10: Probestellen und Probenarten, sowie Probenahmedatum der untersuchten Materialien .....	36
Tabelle 2.11: Koordinaten der Probestellen .....	36
Tabelle 2.12: Allgemeine, physikalische und bodenkundliche Parameter der Probestelle an der BAB 5....	39
Tabelle 2.13: Messparameter für die Fluoreszenzmessung.....	55
Tabelle 3.1: Eingesetzte Referenzmaterialien für Boden/Straßenstaub .....	59
Tabelle 3.2: Zertifizierte und gemessenen Werte, Wiederfindung, Nachweisgrenze und Präzision für das Verbundverfahren Mikrowellenaufschluss/ICP-MS des Referenzmaterials ICHTJ-cta-OTL-1.....	60
Tabelle 3.3: Prozentuale Wiederfindung von Pt und Rh bei Dotierungsversuchen mit Grünkohlproben..	61
Tabelle 3.4: Ergebnisse des Detektionsmethodenvergleichs zwischen ET-AAS und ICP-MS .....	61
Tabelle 3.5: Aufschluss-/Detektionsverfahren, Referenzwerte, Messwerte, Wiederfindung, Nachweisgrenze und Präzision bei den Referenzmaterialien DORM-2 und IAEA-407 .....	63
Tabelle 3.6: Daten zu den Luftstaubproben.....	64
Tabelle 3.7: Signifikante Unterschiede der Pt bzw. Rh-Konzentrationen im Boden an der BAB 5.....	71
Tabelle 3.8: Signifikante Unterschiede der Pt bzw. Rh-Konzentrationen in Pflanzen an der BAB 5.....	76
Tabelle 3.9: Daten der gefangenen Würmer .....	77
Tabelle 3.10: Signifikante Unterschiede der Pt bzw. Rh-Konzentrationen in Würmern an der BAB 5.....	80
Tabelle 3.11: Daten der gefangenen Mäuse .....	80
Tabelle 3.12: Signifikante Unterschiede der Mo, Cu, Zn bzw. Cd-Konzentrationen in den Mäuseorganen an der BAB 5 .....	81
Tabelle 3.13: Korrelationskoeffizienten von Pt und Rh mit den unedlen Schwermetallen in den beiden untersuchten Bodenschichten an der BAB 5.....	83
Tabelle 3.14: Korrelationskoeffizienten von Pt und Rh in den Sedimenten von Zu- und Ablauf des Sickerbeckens.....	84
Tabelle 3.15: Korrelationskoeffizienten von Pt und Rh mit den unedlen Schwermetallen in den beiden untersuchten Pflanzenarten an der BAB 5.....	85
Tabelle 3.16: Korrelationskoeffizienten von Pt und Rh mit den unedlen Schwermetallen zwischen dem Wurmgewebe und der oberen Bodenschicht an der BAB 5.....	86
Tabelle 3.17: Korrelationskoeffizienten von Cd, Cu, Mo und Zn in den Mäuseorganen Leber, Niere und Muskel. ....	87
Tabelle 3.18: Maximaler anthropogener Faktor der Metalle in den anorganischen Matrices .....	88
Tabelle 3.19: Maximaler anthropogener Faktor der Metalle in den Pflanzenproben .....	89

Tabelle 3.20: Maximaler anthropogener Faktor der Rotregenwurmproben .....	90
Tabelle 3.21: Maximaler anthropogener Faktor in Leber, Niere und Muskel.....	90
Tabelle 3.22: LC <sub>50</sub> und LOEC der verschiedenen Metalle im Vitalitätstest .....	98
Tabelle 3.23: Maximal erreichter Anstiegsfaktor sowie LOEC .....	102
Tabelle 7.1: Gehalte von Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Pt und Rh im Luftstaub .....	171
Tabelle 7.2: Gehalte von Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Pt und Rh in Straßenstaub und Bodenproben in Luxemburg.....	171
Tabelle 7.3: Gehalte von Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Pt und Rh in Sediment- und Wasserproben des Sickerbeckens.....	172
Tabelle 7.4: Gehalte von Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Pt und Rh in Bodenproben von der BAB 5.....	173
Tabelle 7.5: Gehalte von Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Pt und Rh in Proben von Spitzwegerich von der BAB 5 .....	174
Tabelle 7.6: Gehalte von Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Pt und Rh in Proben von Schafgarbe von der BAB 5 ...	175
Tabelle 7.7: Gehalte von Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Pt und Rh in Würmern von der BAB 5 .....	176
Tabelle 7.8: Gehalte von Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Pt und Rh in Leber, Niere und Muskel von Gelbhalsmäusen von der BAB 5.....	177
Tabelle 7.9: Korrelationskoeffizienten der oberen und unteren Bodenschichten.....	178
Tabelle 7.10: Korrelationskoeffizienten von Schafgarbe und Spitzwegerich aus dem Jahr 2006 mit dem Boden an der BAB 5 .....	179
Tabelle 7.11: Korrelationskoeffizienten der Rotregenwürmer mit Boden und Pflanzen.....	180
Tabelle 7.12: Korrelationskoeffizienten der Mäuseorgane mit dem Boden, Pflanzen aus dem Jahr 2006 und Rotregenwurmgewebe von der BAB 5.....	181
Tabelle 7.13: Anreicherungsfaktoren von Wurmgewebe gegenüber Spitzwegerich und Schafgarbe aus dem Jahr 2006.....	182
Tabelle 7.14: Anreicherungsfaktoren von Mäuseorganen gegenüber Spitzwegerich und Schafgarbe aus dem Jahr 2006.....	182

# 1 Einleitung

Die Belastung der Umwelt durch anthropogene Einflüsse nimmt seit Jahrzehnten in wachsendem Maße zu. Metalle und hier besonders die Schwermetalle stellen einen erheblichen Anteil der Verschmutzungen. Ein Großteil dieser Metalle ist bereits seit Jahren, teilweise sogar seit Jahrhunderten als Kontaminanten bekannt und ihre Wirkung auf die Umwelt ist vielfach untersucht. Seit Kurzem gelangt jedoch auch verstärkt eine neue Gruppe von Metallen in die Umwelt, die zu den Edelmetallen gehörenden Platingruppenelemente (PGE) Platin, Palladium und Rhodium. Diese werden vom Fahrzeugverkehr freigesetzt und lagern sich in der Umgebung ab. Die Erforschung dieser neuen Schadstoffgruppe ist Inhalt der vorliegenden Untersuchung. Neben den PGE dienen einige andere Schwermetalle wie Cadmium (Cd), Kupfer (Cu), Chrom (Cr), Antimon (Sb), Molybdän (Mo), Blei (Pb) und Zink (Zn) als Vergleich.

Der Umweltschutz hat in den letzten Jahrzehnten bedeutende Fortschritte in der Luft-, Wasser- und Bodenreinhaltung sowie Sanierung gemacht, nicht zuletzt durch die Einführung des Autoabgaskatalysators. Dieser wird seit Mitte der 80er Jahre des vergangenen Jahrhunderts in Deutschland bei von Ottomotoren angetriebenen Kraftfahrzeugen eingesetzt (Palacios et al. 2000). Da für die ordnungsgemäße Funktion der Katalysatoren bleifreies Benzin verwendet werden muss, führte deren Einsatz als positiver Nebeneffekt zu einem erheblichen Rückgang der Bleimissionen aus dem Autoverkehr (Helmers et al. 1995). Als Haupteffekt werden schädliche Inhaltsstoffe der Abgase wie Kohlenmonoxid (toxisch) oder unverbrannte Kohlenwasserstoffe (toxisch, krebserregend) zu Wasser und Kohlendioxid oxidiert, während gleichzeitig im Motor gebildete Stickstoffoxide (unter Anderem verantwortlich für den so genannten sauren Regen) zu unschädlichem Stickstoff reduziert werden.

Bei den modernen Drei-Wege-Katalysatoren sind für diese Umwandlungen die katalytisch wirksamen Edelmetalle Platin, Palladium und Rhodium verantwortlich. Hierbei oxidieren Platin und Palladium Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe zu Wasser und Kohlendioxid, während Rhodium Stickstoffoxide zu elementarem Stickstoff reduziert. Dadurch werden bis zu 90 % der Schadstoffe aus den Abgasen entfernt (Eschnauer 1999), was zu erheblichen Verbesserungen der Luftqualität führte. Die Abgase werden hierbei durch eine keramische Wabenstruktur geleitet, auf der die katalytisch aktiven Elemente in unterschiedlichen Mengen und Verhältnissen aufgebracht sind. Dabei werden bis zu 2 g Platin und 0,4 g Rhodium pro Liter Katalysatorvolumen verwendet, in den neueren sogenannten Palladiumkatalysatoren

ist das Platin fast vollständig durch bis zu 5 g des billigeren Palladiums ersetzt (Claus et al. 1999).

Platin (Pt), Palladium (Pd) und Rhodium (Rh) gehören zusammen mit Osmium (Os), Iridium (Ir) und Ruthenium (Ru) zu den so genannten Platingruppenelementen. Es handelt sich dabei um Edel- und gleichzeitig Schwermetalle, die vergleichsweise reaktionsträge sind und mit Luftsauerstoff und Feuchtigkeit kaum reagieren. Pd ist hierbei das chemisch aktivste, Pt das edelste Element dieser Gruppe (Hollemann & Wiberg 1995). Die PGE gehören zu den seltensten Elementen in der Erdkruste und kommen dort nur in äußerst geringen Mengen vor, die von einigen ng/kg bis wenige µg/kg reichen (Lide 1998; Wedepohl 1995). Die weltweit größten Vorkommen von Platin finden sich in Südafrika, dort werden auch ca. 80 % der jährlich geförderten Menge gewonnen. Weitere wichtige Förderländer sind Kanada, die USA und Simbabwe.

Jährlich werden in Deutschland PGE aus verschiedensten Quellen und in unterschiedlicher Menge freigesetzt. Hierzu gehören industrielle Katalysatoren, (zahn)medizinische Einrichtungen und die Schmuckindustrie. Den mengenmäßig bei weitem größten Anteil der PGE-Emissionen verursacht jedoch der Autoverkehr durch die Verwendung der Abgaskatalysatoren und ist dadurch für die verstärkte Freisetzung dieser neuen Schadstoffkategorie verantwortlich (Kümmerer 1999). Für diese muss deshalb nun ebenfalls eine mögliche Umweltgefährdung ausgesprochen werden. Die aktuelle Belastung der Umwelt mit diesen PGE, sowie deren Ökosystemtransfer und ihr toxisches Potential im Vergleich zu anderen, unedlen Schwermetallen wurden in der vorliegenden Arbeit untersucht.

Kümmerer (1999) geht von einem Ausstoß von ca. 125 kg Pt im Jahr 1994 und von 190 kg 1996 aus. Das stetig steigende Verkehrsaufkommen und die ebenfalls zunehmende jährliche Fahrleistung, sowie die inzwischen großflächige Verbreitung der Katalysatoren, lassen für heute noch deutlich größere Mengen vermuten. Auch für die Zukunft ist mit zunehmendem Individualverkehr und damit steigenden PGE-Emissionen zu rechnen. Bei einer Gesamtfahrleistung aller Kraftfahrzeuge von ca. 700 Mrd. Kilometern in Deutschland im Jahr 2005 (Umweltbundesamt 2007) und einer freigesetzten Menge Pt zwischen 200 und 800 ng/km (Hoppstock & Sures 2004), betrug die Gesamtmenge an Pt aus dem Verkehr zwischen 140 und 560 kg für das Jahr 2005. Laut Hoppstock & Sures (2004) steigen die Emissionsraten mit zunehmender Geschwindigkeit, Abgastemperatur und Erschütterungen des Fahrzeugs und variieren von Katalysator zu Katalysator stark. Auch die Bauart und das Alter der Katalysatoren haben einen großen Einfluss auf die Emissionsraten. Nach Moldovan et al. (1999)

werden die PGE hauptsächlich in metallischer Form ausgestoßen, in geringerem Umfang auch als Oxide. Dabei ist Pt größtenteils an Aluminiumoxidpartikel gebunden mit Korngrößen größer 10 µm. 11 – 36 % der Partikel sind jedoch kleiner 3 µm, wie in Motorstandsuntersuchungen herausgefunden wurde und somit lungen- und alveolarenfähig (Artelt et al. 2000; König et al. 1992).

Neben den PGE werden vom Kraftfahrzeugverkehr auch noch einige weitere Schwermetalle freigesetzt. So werden durch Abrieb der Reifen und der Bremsen sowie Korrosionsprozesse und durch Treib- und Schmierstoffe verschiedene Schwermetalle frei, die kontinuierlich während des Betriebs in die Umwelt gelangen und dort wieder gefunden werden können (Sutherland & Tolosa 2000). Zwei dieser Elemente, Mo und Sb, gelangen fast ausschließlich durch den Kfz-Verkehr in die Umwelt, in der erhöhte Werte dieser Metalle daher Rückschlüsse auf eine Verkehrsbelastung zulassen (Sutherland & Tolosa 2000; Ward 1994). Die restlichen Metalle werden auch von einer Vielzahl anderer Quellen freigesetzt und unterliegen deshalb in ihrer Konzentration einer Reihe weiterer Einflüsse.

Alle diese von Kraftfahrzeugen freigesetzten Metalle werden durch verschiedene Mechanismen in der Umwelt verteilt, abhängig von ihrer Zusammensetzung und Größe (Steiner et al. 2007). Dies geschieht z.B. durch Aufwirbeln und Verdriften der abgesetzten Staubteilchen bei trockenem Wetter oder durch Spritzwasser und Straßenabwasser bei Regen (Schipper et al. 2007). Solche Vorgänge führen zu steigenden Konzentration der PGE und natürlich auch der anderen Schwermetalle in verschiedenen Umweltkompartimenten. Zunächst gelangen die Metalle großteils in den Luftstaub, von wo aus sie schließlich durch Deposition in Straßenstaub und auf straßennahe Böden verlagert werden (Claus et al. 1999). In letzteren nehmen die Metallgehalte mit zunehmender Entfernung von der Fahrbahn stark ab (Ely et al. 2001).

Von etlichen Autoren wurden stark erhöhte PGE-Gehalte im Luftstaub verschiedener Städte gefunden. Die Werte reichen hierbei bis 907 pg/m<sup>3</sup>, 151 pg/m<sup>3</sup> und 73 pg/m<sup>3</sup> für Pt, Pd bzw. Rh (Rauch et al. 2001). Im Straßenstaub viel befahrener Straßen wurden sogar Maximalkonzentrationen von bis zu 2250 µg/g Pt, 150 µg/g Pd und 200 µg/g Rh ermittelt (Eckhardt & Schäfer 1997; Gómez et al. 2001). Diese Werte reichen bis an die Konzentrationen in natürlichen Lagerstätten heran (Eckhardt & Schäfer 1997). Die Verweilzeit in der Luft wird stark durch die Witterung, wie z.B. Regen beeinflusst (Whiteley 2005 a). Von den Böden können die PGE in andere Umweltkompartimente, wie z.B. Gewässer, gelangen. In Sedimenten konnten Gehalte zwischen 2,5 und 104 ng/g Pt, sowie 17 ng/g Rh nachgewiesen werden (Whiteley & Murray 2005 b). Dass es sich hierbei keineswegs um ein lokales Problem handelt,



konnten Barbante et al. (2001) in Schneeproben aus Grönland nachweisen, in denen ebenfalls PGE gefunden werden konnten.

Auch mit den anderen während des normalen Kfz-Betriebs emittierten Metallen verhält es sich ähnlich. Verschiedene Metalle wie Cd, Cu, Mo, Pb, Sb und Zn wurden vielfach in deutlich erhöhten Konzentrationen im Luftstaub, aber auch Straßenstaub und Böden nachgewiesen (Karar et al. 2006; Lopez et al. 2005). Laut Samara & Voutsas (2005), die die Korngrößenverteilung von Luftstaub und daran gebundener Schwermetalle untersuchten, sind die Metalle jedoch sehr unterschiedlich verteilt. 52 % der Staubmasse lag als Fraktion  $< 0,8 \mu\text{m}$  vor, 20 % der Partikel war größer als  $6,7 \mu\text{m}$ . Pb und Cd wurden eher im kleineren Fraktionsbereich gefunden, Cu war auf alle Fraktionen verteilt.

Der Eintrag der PGE, aber auch der anderen Kfz-emittierten Metalle in die Umwelt ist somit nachgewiesen. Ob und in welchem Umfang diese Metalle von Organismen aufgenommen werden, ist bisher für die PGE jedoch recht wenig untersucht. Pt steht hierbei im Vordergrund, da es unter den PGE am leichtesten nachweisbar ist und in den höchsten Konzentrationen vorliegt. In verschiedenen Pflanzenarten wurden Pt-Gehalte zwischen 3,6 und 10,1 ng/g gefunden, in Pflanzen, die vor 15 Jahren gesammelt wurden, lagen die PGE-Gehalte jedoch noch unterhalb der Nachweisgrenze, seitdem ist ein 200-facher Anstieg zu verzeichnen (Djingova et al. 2003). Auch in Expositionsversuchen konnte eine Aufnahme der PGE nachgewiesen werden (Diehl & Gagnon 2007; Lesniewska et al. 2004 a & b). Unedle Schwermetalle in Pflanzen wurden ebenfalls untersucht, hierbei wurden wiederum erhöhte Werte in Pflanzen aus belasteten Gebieten gefunden (Kashem & Singh 1999; Kos et al. 1996).

Zur PGE-Aufnahme durch Tiere liegen noch wesentlich weniger Untersuchungen vor, nimmt man Expositionsversuche mit Pt-haltigen Zytostatika wie cis-Platin (cis-Diamminodichloroplatin(II)) oder carbo-Platin (Diammino(1,1-cyclobutandicarboxylato)platin(II)) aus. Das Gros der Untersuchungen wurde bei wasserlebenden Invertebraten wie Muscheln, Wasserasseln, oder Flohkrebse durchgeführt. Vereinzelt liegen auch Daten zu terrestrischen Organismen, auch Wirbeltieren vor. Die PGE-Gehalte in Lebewesen aus aquatischen Ökosystemen erreichen bis zu 4500 ng/g Pt, 280 ng/g Pd und 50 ng/g Rh (Moldovan et al. 2001; Rauch & Morrison 1999). Besonders Muscheln wiesen zudem sehr hohe Akkumulationsfähigkeiten auf (Sures et al. 2002).

Ähnliche Ergebnisse konnten bei den unedlen Metallen festgestellt werden, zu denen eine Reihe von Untersuchungen vorliegen (z.B. Gish & Christen 1973; Thielen et al. 2004). Dass die Umweltverschmutzung durch diese Metalle ebenfalls bereits in

entlegene Gebiete vorgedrungen ist, konnten Sures & Reimann (2003) an einem antarktischen Fisch und dessen Parasiten nachweisen.

Die Aufnahme und Akkumulation sowohl der Platingruppenelemente als auch der anderen Kfz-bürtigen Schwermetalle ist also belegt, sie sind somit biologisch verfügbar. Aus diesem Grund ist die Erforschung der toxischen Wirkung und weiterer Effekte auf die Lebewesen von großer Bedeutung. Hierzu ist jedoch, zumindest was die PGE angeht, nur sehr wenig bekannt. Wie in Hoppstock & Sures (2004) reviewed, wird Pt(II) aufgrund seiner Fähigkeit zur Bindung an DNA und der deshalb hohen Genotoxizität als cis-Platin in der Krebstherapie eingesetzt. Pt(IV) scheint zwar nicht an die DNA zu binden, kann in der Zelle jedoch zu Pt(II) metabolisiert werden, welches dann wiederum Schädigungen bewirken kann. Für Rh konnten bei Rh(III) die stärksten Effekte beobachtet werden, während Pd(II) bisher keine Mutagenität aufwies. Auch eine verstärkte Bildung von Metallothioneinen (MT) und Hitzeschockproteinen (HSP70) in Zebremuscheln konnte nach Exposition mit löslichen Pt, Pd-, Rh-, sowie Cd- und Pb-Salzen festgestellt werden (Singer 2003; Singer et al. 2005). Einige weiterführende Untersuchungen mit anderen Organismen und Zellkulturen, sowie verschiedenen Metallquellen haben diese Ergebnisse bestätigt und erweitert (Frank et al. 2008; Schmid et al. 2007). Neben der akuten Toxizität sind für die PGE auch allergene Wirkungen beschrieben, besonders bei halogenierten Platinverbindungen. Diese zeigten bei Arbeitern der schmuckverarbeitenden Industrie ein starkes Potential für allergische Reaktionen, welches mit der Zahl der Halogenliganden zunimmt. Die Symptome sind dabei Kurzatmigkeit, Niesen, vermehrter Schleimfluss der Nase, brennende Augen und juckende Pusteln auf den entsprechenden Hautstellen (Hoppstock & Sures 2004). Auch für Rh gibt es Hinweise auf ein allergenes Potential, jedoch erst sehr wenige Studien (Gebel 2000). Wegen der Gefährdungen durch PGE existieren in Deutschland und Belgien maximale Arbeitsplatz-Konzentrationen von  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  für Pt und  $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  für Os. Chronische Effekte können dabei nicht ausgeschlossen werden. Zur Toxizität unedler Schwermetalle existieren einige Untersuchungen, die z.B. für Cr, Cu, Cd und Pb eine hohe Giftigkeit nachweisen (z.B. Bagchi et al. 2002; Braekman et al. 1997; Deckert 2005; Ermolli et al. 2001; Nampoothiri et al. 2007; Ye et al. 1999).

Wegen dieser Ergebnisse und der großen Unwissenheit bezüglich der Schädigungen und Effekte auf Organismen durch die PGE, vor allem im Freiland, ist eine weitergehende Erforschung dieser Metalle dringend erforderlich. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es deshalb, eine zuverlässige Bewertung der PGE zu ermöglichen. Hierfür ist Grundlagenwissen notwendig, weshalb in der vorliegenden Arbeit folgenden Fragestellungen nachgegangen wurde:

- Wie ist die aktuelle Situation in der Umwelt, in welchen Kompartimenten liegen welche PGE-Konzentrationen vor?
- Findet ein Ökosystemtransfer der Metalle zwischen den trophischen Stufen statt?
- Zeigen die PGE toxische Effekte, ab welchen Konzentrationen treten diese auf und wie ausgeprägt sind diese im Vergleich zu anderen Schwermetallen?
- Kann für die Umwelt und die darin lebenden Organismen eine Gefährdung durch die Kfz-emittierten PGE ausgesprochen werden?

Die Ergebnisse dieser Fragestellungen sollen eine Grundlage für die Risikoabschätzung dieser „neuen“ Metalle für die Umwelt darstellen. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit weitere Untersuchungen zur PGE-Problematik vorgenommen, sowohl in der unbelebten, als auch der belebten Umwelt. Hierbei wurde eine Verbindung zwischen den aktuellen Emissionen, bereits vorliegenden Konzentrationen in der Umwelt, der Aufnahme und Weitergabe der PGE durch Organismen und schließlich ihrem toxischen Potential hergestellt.

Um die derzeitigen Verhältnisse zu erfassen, wurden verschiedene Untersuchungen zur Belastung mit PGE in unterschiedlichen Umweltkompartimenten durchgeführt. Der Weg in die belebte Natur und eine möglichen Weiterreichung bzw. Anreicherung über die Nahrungskette wurde anhand von Organismen verschiedener trophischer Stufen untersucht. Studien über toxische Effekte der PGE an Zellkulturen vervollständigen die Untersuchung. Als Vergleichsmaßstab in den verschiedenen Stationen dienten hierbei einige schon ausführlicher untersuchte Schwermetalle, die direkt in den Versuchsaufbau mit einbezogen wurden.

Zunächst wurden Materialien wie Luft- und Straßenstaub, Bodenschichten, Sickerbeckenwasser und -sedimente als anorganische Probenmatrices auf ihre Metallgehalte untersucht. Neben den reinen Metallgehalten in den anorganischen Matrices wurden des Weiteren die Aufnahme der PGE in die belebte Natur und eine eventuelle Weitergabe untersucht. Diese Untersuchungen wurden an der stark befahrenen (ca. 100.000 Fahrzeuge/Tag) Bundesautobahn 5 (BAB 5) vorgenommen, da hier mit einer hohen Belastung gerechnet werden konnte. Der Einfluss der Entfernung zur Fahrbahn auf die Metallkonzentration wurde mit Proben aus verschiedenen Distanzen überprüft. Neben Boden wurden hier verschiedene Pflanzen- und Tierarten beprobt. Neben den PGE wurden für diese Untersuchungen auch die ebenfalls Kfz-emittierten Metalle Mo und Sb, die essentiellen Metalle Cu und Zn, sowie die als toxisch bekannten Metalle Cd und Pb in den Proben analysiert.

Das Feststellen der toxischen Potentiale der PGE war der dritte Teilaspekt der Untersuchung. Hierzu wurden zwei Parameter für die Wirkung von Schwermetallen in Zellen untersucht: Zum einen die Zellvitalität nach Exposition als Maß für die allgemeine Toxizität der Metalle und zum anderen die Fähigkeit der Metalle, in den Zellen die Bildung Reaktiver Sauerstoffspezies (Reactive Oxygen Species, ROS) zu induzieren. Hier wurde neben den bereits genannten Metallen noch Cr als ebenfalls toxisches Metall in die Untersuchungen mit aufgenommen.

Da auch in Zukunft damit gerechnet werden kann, dass die Menge der in die Umwelt freigesetzten PGE weiter steigt, sind gesicherte Kenntnisse über die Aufnahme und eine mögliche Anreicherung über die Nahrungskette sowie besonders zur Schädigungswirkung auf verschiedene Lebewesen, von großer Bedeutung. Alle diese Parameter sollen in der vorliegenden Arbeit zusammenhängend untersucht und behandelt werden.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Analytik

Für die unterschiedlichen Proben wurden verschiedene Aufschluss- und Detektionsverfahren eingesetzt. Abbildung 1 gibt einen Überblick über die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Verfahren.

#### 2.1.1. Probenvorbereitung

Für die Bestimmung niedriger Platin- bzw. Rhodiumgehalte im Bereich von ng/g, wie sie bei Umweltproben zu erwarten sind, kam die adsorptive kathodische Voltammetrie („Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry“, ACSV) zum Einsatz. Die Bestimmung der in wesentlich höheren Konzentrationen ( $\mu\text{g/g}$ ) vorliegenden unedlen Metalle erfolgte mittels der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Meist ist es nötig, gesammelte Probenmaterialien vor der Messung in einen für das Detektionsgerät geeigneten Zustand zu bringen. Dies geschieht im Allgemeinen, indem ein Verfahren angewandt wird, bei dem die Analyten anschließend in gelöster, stabiler Form vorliegen.

Den je nach Detektionsmethode unterschiedlichen Anforderungen wurde durch entsprechende Aufschlussmethoden Rechnung getragen. In der vorliegenden Arbeit wurden für die Matrices verschiedene Verbundverfahren aus Aufschluss und Detektion eingesetzt. Dies war zur Bestimmung von Pt und Rh in allen Matrices der Hochdruckaufschluss mit anschließender voltammetrischer Detektion. Für die unedlen Metalle in organischen Proben kam ein mikrowellenunterstützter Aufschluss (MW) zum Einsatz, für anorganische Proben ein Königswasseraufschluss (KW). Eine Ausnahme bildeten hierbei die Mäuseorgane, welche wegen mangelnder Masse auch zur Bestimmung der unedlen Metalle in den für die Voltammetrie bestimmten Hochdruckaufschlusslösungen analysiert wurden. Die Lösungen wurden anschließend mittels Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) untersucht.

Die Auswahl der Verbundverfahren erfolgte nach deren Eignung für die jeweilige Probenmatrix. Die Aufschlussverfahren sind in den folgenden Kapiteln näher beschrieben, die zugehörigen Detektionsverfahren folgen in Kapitel 2.1.2. Die

Beschreibung der Probengewinnung und der Probenaufbereitung (Trocknung, Homogenisierung) erfolgt ab Kapitel 2.2 für die einzelnen Probenarten.

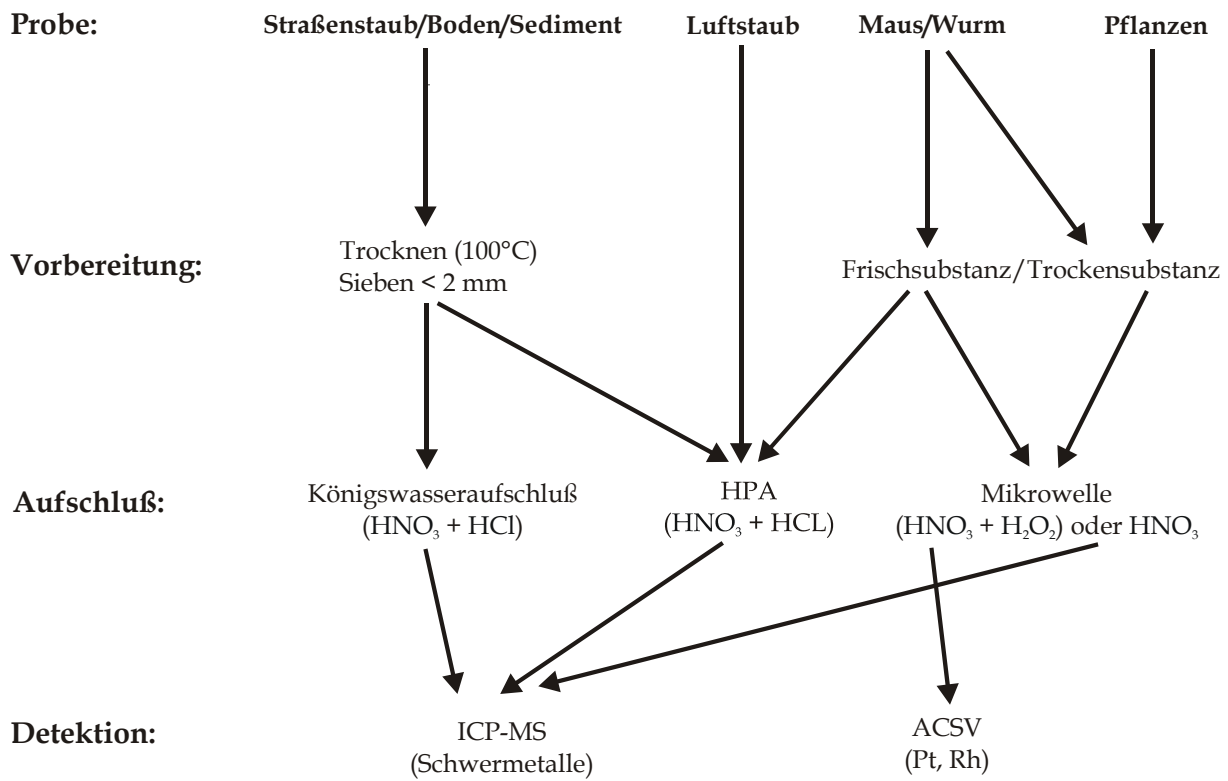


Abbildung 1: Übersicht der eingesetzten Verbundverfahren zur Analytik verschiedener Metalle in unterschiedlichen Umweltproben

### 2.1.1.1 Hochdruckaufschluss

Der Hochdruckaufschluss wurde für Proben eingesetzt, die mittels adsorptiver kathodischer Voltammetrie auf ihren Gehalt an Platin und Rhodium gemessen werden sollten, da oberflächenaktive Reste aus dem Probenmaterial die Anreicherung des Formazankomplexes stören (siehe Kapitel 2.1.2.1). Diese oberflächenaktiven Substanzen wurden durch den Hochdruckaufschluss vollständig zerstört (Alt et al. 1994; Ostapczuk 1994). Das Verfahren wurde in Anlehnung an die in Zimmermann (2002) beschriebene Vorgehensweise durchgeführt.

Bis zu 400 mg Trockensubstanz (Böden/Stäube, Pflanzen, Regenwürmer) bzw. bis zu 1 g Frischsubstanz (Mäuseorgane) wurden in Quarzgefäße eingewogen. Anschließend wurden 4 ml Salpetersäure und 0,5 ml Salzsäure zugegeben und die Gefäße verschlossen. Die Durchführung erfolgte im Hochdruckverascher (High Pressure Asher (HPA)), wobei der maßgebliche Faktor für die vollständige Zerstörung organischen Materials die Temperatur der Säure ist. Zur Steuerung des

Heizvorgangs diente ein Temperatur-Kontroller der von einer Software reguliert wurde. Die Parameter des Temperaturprogramms wurden in Anlehnung zu Hoppstock et al. (1989) bzw. Hoppstock & Alt (2000) gewählt und sind Tabelle 2.1 zu entnehmen.

Tabelle 2.1: Temperaturprogramm des HPA-Heizprogramms

Temperaturschritt	Starttemperatur [°C]	Endtemperatur [°C]	Zeit [min]
Aufheizen	20	320	50
Aufschluß	320	320	50
Abkühlen	320	< 40	

Nach Abschluß des Programms wurden die Gefäße entnommen und unter dem Abzug geöffnet. Je nach eingesetzter Probenart wiesen die resultierenden Lösungen eine honiggelbe (tierische Gewebe) bis dunkelgrüne (Pflanzen und Böden) Färbung auf, waren dabei aber stets klar. Diese Aufschlusslösungen wurden nun im nächsten Schritt eingengt und die verbliebene Salpetersäure entfernt. Hierzu wurden die Lösungen in Reagenzgläser umgefüllt, 0,3 ml Schwefelsäure zugegeben und über dem Bunsenbrenner auf ca. 0,3 ml eingedampft. Anschließend wurden dreimal 0,1 ml Salzsäure zugegeben und nochmals eingedampft. Die resultierenden Lösungen wurden in Meßkolben mit bidestilliertem Wasser auf 5 ml aufgefüllt, Niederschläge 5 min bei 4000 g abzentrifugiert und der Überstand in 15 ml Probenröhrchen bis zur Messung aufbewahrt.

Die Aufschlußgefäße wurden nach jeder Verwendung mit 25 %iger Flusssäure gespült um silikatische Ablagerungen zu lösen und anschließend in Säure-Ausdampfanlagen gereinigt. Nach dem Trocknen im Wärmeschrank standen so stets saubere Aufschlußgefäße zur Verfügung.

**Verwendete Geräte und Materialien:**

- Hochdruckverascher (High Pressure Asher, HPA) der Firma Kürner Analysentechnik, bestehend aus:
  - Aufschlussgefäßen aus Quarzglas, Deckeln aus Quarzglas, Metallklammern und Teflondichtband
  - Hochdruckverascher mit Druck- und Temperaturkontroller (HPA-TC) und PC-Anschluss mit Software HPAC
- Reagenzgläser aus Duranglas (Schott, Jena)
- Messkolben, 5 ml aus Duranglas (Schott, Jena)
- Zentrifuge 5810R (Eppendorf AG, Hamburg)
- Probenröhrchen, 15 ml (Sarstedt, Nümbrecht)
- Parafilm (American Can Company, Greenwich, Connecticut, USA)
- Säureausdampfanlage ADA-1 (Maassen GmbH, Reutlingen)
- Säureausdampfanlage (Kürner Analysentechnik, Rosenheim)
- Wärmeschrank T5050 (Heraeus, Hanau)

**Verwendete Chemikalien:**

- Salpetersäure 65 % subboiled
- Salzsäure 30 % suprapur (Merck, Darmstadt)
- Schwefelsäure 96 %, suprapur (Merck, Darmstadt)
- Flusssäure 25 %, hergestellt aus Flusssäure 50 %, p.a. (Merck, Darmstadt), 1:2 verdünnt mit bidestilliertem Wasser
- Bidestilliertes Wasser
- N<sub>2</sub> technisch 4.6 (Air Liquide, Düsseldorf)

**2.1.1.2 Mikrowellenaufschluss**

Der mikrowellengestützte Aufschluß (MW) wurde in Anlehnung nach dem von Sures et al. (1999) beschriebenen Verfahren durchgeführt. Er wurde eingesetzt, um die unedlen Metalle Cd, Cu, Mo, Pb, Sb und Zn zu lösen und mittels ICP-MS zu analysieren. Es handelt sich hierbei um ein schnelles, kostengünstiges Verfahren, mit dem in kurzer Zeit und mit geringem Proben- und Chemikalienaufwand die Materialien in die gelöste Form umgewandelt werden. Da von den Mäuseorganen und den Luftstaubproben nicht genügend Material für zwei Aufschlüsse (HPA und MW) zur Verfügung stand, wurden diese nur mit dem HPA (vgl. Kapitel 2.1.1.1) aufgeschlossen und die Gehalte der unedlen Metalle anschließend in diesen Lösungen detektiert.

Für die Durchführung wurden bis zu 70 mg tierisches bzw. bis zu 200 mg pflanzliches Gewebe in die Mikrowellengefäße eingewogen. Werkzeuge, die mit den Proben in direkten Kontakt kamen, wurden vorher mit EDTA-Lösung abgespült und



getrocknet. Zu den tierischen Proben wurden anschließend 1,8 ml Salpetersäure gegeben, zu den pflanzlichen Proben 5 ml Salpetersäure und 0,5 ml Wasserstoffperoxid. Die Einwaagen und zugesetzten Reagenzien sind in Tabelle 2.2 nochmals zusammengestellt.

Tabelle 2.2: Maximale Einwaage und zugegebene Volumina der Aufschlussreagenzien für die verschiedenen Probenarten

Probenart	max. Einwaage [mg]	Salpetersäure 65 % [ml]	Wasserstoffperoxid 30 % [ml]
pflanzlich	200	5,0	0,5
tierisch	70	1,8	-

Der Aufschluss erfolgte nach einem festgelegten Druck- und Temperaturprogramm in mehreren Stufen mit einer abschließenden Abkühlphase. Die Stufen der Aufschlussprogramme für tierisches und pflanzliches Gewebe sind in Tabelle 2.3 wiedergegeben.

Tabelle 2.3: Temperaturprogramm für den Mikrowellenaufschluss für tierisches und pflanzliches Gewebe

	Tierisches Gewebe				Pflanzliches Gewebe				
Stufe	1	2	3	4 <sup>5</sup>	1	2	3	4	5 <sup>5</sup>
Power [%] <sup>1</sup>	100	100	100	0	80	80	80	100	0
Druck [bar] <sup>2</sup>	2,48	2,96	3,44	-	2,48	4,96	5,99	6,95	0,96
Zeit [min] <sup>3</sup>	12	12	12	15	10	10	15	25	30
Tap [min] <sup>4</sup>	3	3	5	-	5	5	7	20	-

<sup>1</sup>: Prozentualer Anteil der maximalen Mikrowellenenergie des Gerätes (650 ± 50 W)

<sup>2</sup>: Druck im Aufschlußgefäß

<sup>3</sup>: maximale Dauer der Mikrowellenemission, solange der Druck nicht erreicht ist

<sup>4</sup>: Dauer der Mikrowellenemission, wenn der Druck erreicht ist

<sup>5</sup>: Abkühlphase

Aus dem Aufschluß resultierten klare, leicht gelbliche Lösungen. Die Pflanzenaufschlüsse wurden mit bidestilliertem Wasser in Meßkolben auf 50 ml, die Aufschlüsse tierischer Proben auf 2 ml aufgefüllt. Die tierischen Aufschlüsse wurden in 2 ml Mikroröhrchen umgefüllt, von den pflanzlichen Aufschlüssen wurden 15 ml in Probenröhrchen umgefüllt. Die Proben wurden bis zur Detektion bei Raumtemperatur gelagert. Die Reinigung der Aufschlußgefäße erfolgte durch mehrmaliges Ausspülen mit bidestilliertem Wasser und anschließendem Trocknen im Wärmeschrank.

**Verwendete Geräte und Materialien:**

- Mikrowellenvorbereitungssystem der Firma CEM, bestehend aus:
  - Mikrowellenofen Modell MDS-2000 mit Druckkontrolle und programmierbarem Computer
  - Aufschlussgefäßen aus Perfluoralkoxy (PFA)
  - Druckbomben aus Polyetherimid
- Mikroröhrchen, 2 ml (Sarstedt, Nümbrecht)
- Probenröhrchen, 15 ml (Sarstedt, Nümbrecht)
- Messkolben aus Duranglas, 2 ml (Schott, Jena)
- Messkolben aus Duranglas, 50 ml (Schott, Jena)
- Wärmeschrank T5050 (Heraeus, Hanau)
- Parafilm (American Can Company, Greenwich, Connecticut, USA)

**Verwendete Chemikalien:**

- Salpetersäure 65 % subboiled
- Wasserstoffperoxid 30 % suprapur (Merck, Darmstadt)
- 0,1 molare EDTA-Lösung (Roth, Karlsruhe)
- Bidestilliertes Wasser

**2.1.1.3 Königswasseraufschluss**

Für den Aufschluss der Boden- bzw. Straßenstaubproben sowie der Sedimente für die Messung unedler Schwermetalle wurde ein Königswasseraufschluss (KW) nach EN-13346 durchgeführt. Es handelt sich hierbei um eine Aufschlussart, bei der ein Gemisch aus drei Teilen konzentrierter Salzsäure und einem Teil konzentrierter Salpetersäure (Königswasser) zum Einsatz kommt.

Zur Durchführung der Königswasseraufschlüsse wurden bis zu 3 g des Probenmaterials in die Aufschlussgefäße eingewogen und mit 6 ml Salpetersäure (konz.) und 18 ml Salzsäure (konz.) versetzt. Um die Reaktion zu beschleunigen, wurden die Proben auf 150 °C erwärmt und diese Temperatur für zwei Stunden gehalten. Nach dieser Zeit kühlten die Proben auf ca. 30-40 °C ab. Anschließend wurde die Probelösung mitsamt verbliebenem Bodensatz in eine 100 ml Kunststoff-Weithalsflasche gegeben und auf genau 105 g (entspricht 100 ml) mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt. Für spätere Untersuchungen wurde nun ein Teil davon in 15 ml Probenröhrchen überführt und bis zur Analyse bei Raumtemperatur aufbewahrt. Um die Gefäße für folgende Aufschlüsse zu reinigen, wurden sie zunächst mit etwas handelsüblichem Geschirrspülmittel, Wasser und einer Bürste von anhaftenden Bodenresten befreit. Danach wurden sie gründlich mit Wasser gespült und analog den Hochdruckaufschlussgefäßen in der Ausdampfanlage gereinigt.

**Verwendete Geräte und Materialien:**

- Königswasseraufschlussapparatur Kjeldatherm (Gerhardt GmbH, Königswinter), bestehend aus:
  - Heizblock aus Aluminium
  - Aufschlussgefäßen aus Duranglas
  - Wasserkühlern
  - Gaswaschgläsern
  - Absaugvorrichtung Turbosog
  - Temperatursteuering
- Polyethylen-Weithalsflaschen, 100 ml (VWR, Darmstadt)
- Probenröhrchen, 15 ml (Sarstedt, Nümbrecht)
- Säureausdampfanlage ADA-1 (Maassen GmbH, Reutlingen)
- Wärmeschrank T5050 (Heraeus, Hanau)

**Verwendete Chemikalien :**

- Salpetersäure 65 % subboiled
- Salzsäure 30 % suprapur (Merck, Darmstadt)
- Salpetersäure 0,5 molar, subboiled
- Bidestilliertes Wasser

**2.1.2. Detektion****2.1.2.1 Adsorptive kathodische Voltammetrie (ACSV)****2.1.2.1.1. Grundlagen**

Die elektrochemische Spurenanalytik, zu der die adsorptive kathodische Voltammetrie gehört, basiert auf dem Faradayschen Gesetz, wonach die an einer Elektrode reduzierte oder oxidierte Substanzmenge einer elektrischen Ladung äquivalent ist. Diese physikalisch-chemische Grundlage bewirkt eine ausgezeichnete Nachweisempfindlichkeit, Genauigkeit und Richtigkeit elektroanalytischer Methoden (Ostapczuk 1994). Ein Nachteil der Methode ist die starke Anfälligkeit für oberflächenaktive Substanzen. Deshalb wurde die ACSV mit dem Hochdruckaufschluss, welche alle organischen Substanzen vollständig zersetzt, gekoppelt. Als Voltammetrie werden alle Methoden bezeichnet, bei denen Strom-Spannungs-Kurven an stationären und festen Arbeitselektroden aufgenommen werden. Hierzu zählt auch die Messung an der hängenden Quecksilbertropfenelektrode, der „Hanging Mercury Drop Electrode“ (HMDE) (Henze 2003). Diese ist in der vorliegenden Messanordnung durch einen kleinen

durch eine Glaskapillare gebildeten Quecksilbertropfen realisiert. Für die Messung verschiedener Substanzen sind etliche unterschiedliche Verfahren in Gebrauch, wobei die Platinmessung nach einer von Alt et al. (1994) beschriebenen Methode durchgeführt wurde. Bei diesem Verfahren wird zunächst im Elektrolyt aus Formaldehyd und Hydrazin ein so genannter Formazonkomplex gebildet. Dieser reagiert weiter mit den in Lösung befindlichen  $\text{Pt}^{2+}$ -Ionen zu einem Pt(II)-Formazon-Komplex (siehe Abbildung 2). Eventuell in der Lösung befindliche Pt(IV)-Ionen werden durch überschüssiges Hydrazin zu Pt(II) reduziert, welches dann wie beschrieben reagieren kann (Zhao & Freiser 1986).

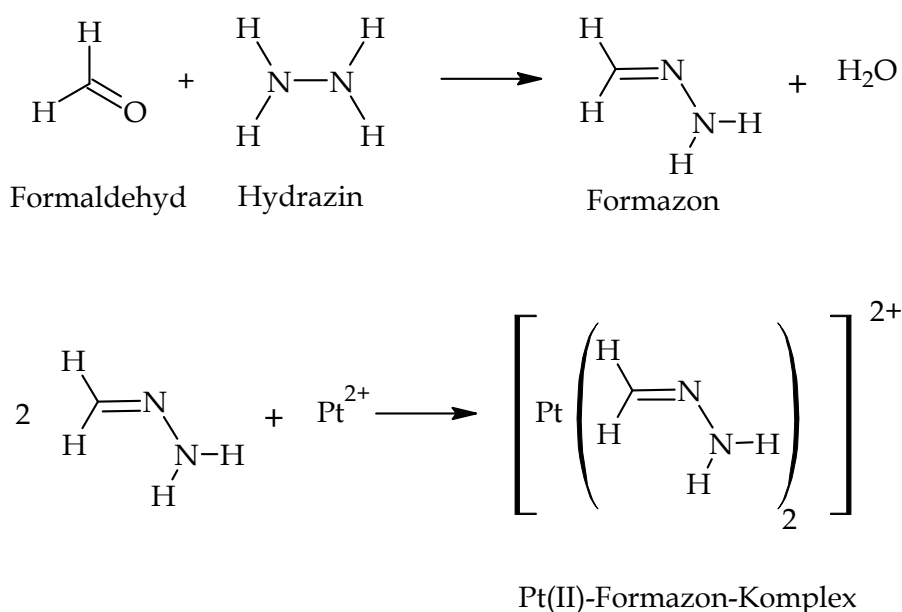


Abbildung 2: Bildung des Pt-Formazonkomplexes aus Formaldehyd und Hydrazin (nach Henze 2003)

Der somit gebildete Pt(II)-Formazon-Komplex wird bei einer angelegten Spannung von 0,6 V innerhalb einer vorgegebenen Zeit auf der Oberfläche des hängenden Quecksilbertropfens adsorbiert. Anschließend wird eine Spannungsänderung in kathodische Richtung durchgeführt, wodurch im Differential Puls Modus durch eine katalytische Wasserstoffreduktion bei ca. -0,86 V ein Strompeak entsteht, der direkt proportional zur Pt-Konzentration ist (Alt et al. 1994; Zhao & Freiser 1986). Die hohe Nachweisstärke für Platin beruht auf der Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung an der Elektrode und aus dessen Anreicherung auf der Elektrodenoberfläche, wodurch das Pt dort höher konzentriert ist als bei Verfahren, bei denen der Analyt in den Quecksilbertropfen hineindiffundiert. Henze (2003) gibt die Bestimmungsgrenze mit 10 pg/L an.

Die Rh-Bestimmung läuft sehr ähnlich ab, wobei hier der Aufschlusslösung nur Formaldehyd zur Komplexbildung zugegeben wird. Der gebildete Komplex wird bei

einem Potential von -0,7 V am Quecksilbertropfen vorangereichert, der Strompeak liegt bei -1,12 V (Alt et al. 2001; Hong et al. 1994). Die Quantifizierung erfolgt für jede einzelne Probe bei beiden Methoden nach dem Standardadditionsverfahren (Jackwerth 1982).

#### 2.1.2.1.2. Pt-Bestimmung

Die Pt-Bestimmung erfolgte in Anlehnung an Alt et al. (1994) bzw. Zhao & Freiser (1986), wie in Haus et al. (2007 b) beschrieben. Um vor Beginn einer Messreihe das Meßsystem zu überprüfen, wurden 15 ml Elektrolytlösung in die Messzelle gegeben und der gelöste Sauerstoff durch 5-minütige Stickstoffeinleitung entfernt. Nach den in

Tabelle 2.4 aufgeführten Arbeitsbedingungen wurde zunächst nur der Elektrolyt gemessen, um eine eventuelle Kontamination festzustellen.

Tabelle 2.4: Arbeitsbedingungen der voltammetrischen Pt- bzw. Rh-Bestimmung

Parameter	Einstellung
Arbeitselektrode:	HMDE
Referenzelektrode:	AgCl/Ag/3 M KCl
Hilfselektrode:	Glaskohlenstoff
Tropfengröße	3
Dauer der Stickstoffeinleitung:	5 min
Vorelektrolysepotential:	Pt: -0,6 V Rh: -0,7 V
Vorelektrolysedauer:	Pt: 60 s mit Rühren (2000 U/min) 10 s ohne Rühren Rh: 90 s mit Rühren (2000 U/min) 10 s ohne Rühren
Spannungsänderungsgeschwindigkeit:	-10 mV/s
Triggerzeit:	0,5 s
Durchlaufener Spannungsbereich:	Pt: -0,6 V bis -1,1 V Rh: -0,9 V bis -1,3 V
Pulsamplitude:	-50 mV
Temperatur:	Raumtemperatur

Anschließend wurde zur Kontrolle der Empfindlichkeit 10 µl Platin-Standardlösung (entspricht 10 pg Pt absolut) in die Messzelle pipettiert und nochmals gemessen. Das Maximum des katalytischen Wasserstoff-Reduktionsstromes sollte im Bereich von ca. -0,86 V liegen. Anschließend erfolgte die Quantifizierung nach dem Standardadditionsverfahren. Hierzu wurden nochmals 10 µl Pt-Standard (entspricht 10 pg Pt absolut) zugegeben und erneut gemessen. Dies wurde noch zweimal wiederholt.

Zuletzt wurden die Peakhöhen der einzelnen Messungen gegen die zugesetzten Pt-Gehalte aufgetragen und einer linearen Regressionsanalyse ( $r > 0,99$ ) unterzogen. Der Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Abszisse entsprach dem Eigengehalt der Probe. Betrug der gefundene Wert mindestens 90 % des eingesetzten Platins, wurde mit den eigentlichen Messungen der Proben begonnen. In Abbildung 3 ist ein typisches Voltammogramm für die Pt-Messung dargestellt.

Zu 15 ml frischer Elektrolytlösung in der Messzelle wurden bis zu 2 ml HPA-Aufschlusslösung (vgl. Kapitel 2.1.1.1) zugegeben und dann das Voltammogramm aufgenommen. Die Quantifizierung erfolgte wie beschrieben mittels des Standardadditionsverfahrens. Jede Probe wurde dabei entsprechend ihres zuvor gemessenen Eigengehaltes mit Platin-Standardlösung ( $1 \mu\text{g/L}$ ) versetzt und erneut gemessen. Die Dotierung erfolgte mindestens dreimal, wobei der zugesetzte Pt-Gehalt dabei so hoch war, dass durch die drei Additionen ungefähr eine Verdoppelung des Messsignals der Probelösung stattfand. Die Auswertung wurde analog der oben beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt.

#### 2.1.2.1.3. Rh-Bestimmung

Die Rh-Bestimmung erfolgte im Wesentlichen nach Alt et al. (2001). Ebenso wie bei der Pt-Bestimmung fand vor Beginn der Messreihe eine Überprüfung des Messsystems statt (vgl. Kapitel 2.1.2.1.2). Hierbei wurde jedoch nicht erst der Elektrolytwert aufgenommen sondern es wurden sofort  $50 \mu\text{l}$  Rh-Standard (entspricht  $50 \text{ pg}$  Rh absolut) zugegeben. Bei der anschließenden Standardaddition wurden je Messung  $20 \mu\text{l}$  des entsprechenden Standards zugegeben. Die Auswertung erfolgte analog der oben beschriebenen Vorgehensweise. Betrug die Wiederfindung mindestens 70 %, wurde mit der Messreihe begonnen. Hierzu wurde zu 15 ml des Elektrolyts entsprechend des zu erwartenden Rh-Gehaltes bis zu  $4,8 \text{ ml}$  HPA-Aufschlusslösung in die Messzelle gegeben. Anschließend wurde mit den in Tabelle 2.4 angegebenen Arbeitsbedingungen das Voltammogramm aufgenommen. Die Quantifizierung nach der Standardadditionsmethode erfolgte wie bei der Pt-Bestimmung. Beispielhafte Voltammogramme für Pt und Rh sind in Abbildung 3 und Abbildung 4 und dargestellt.

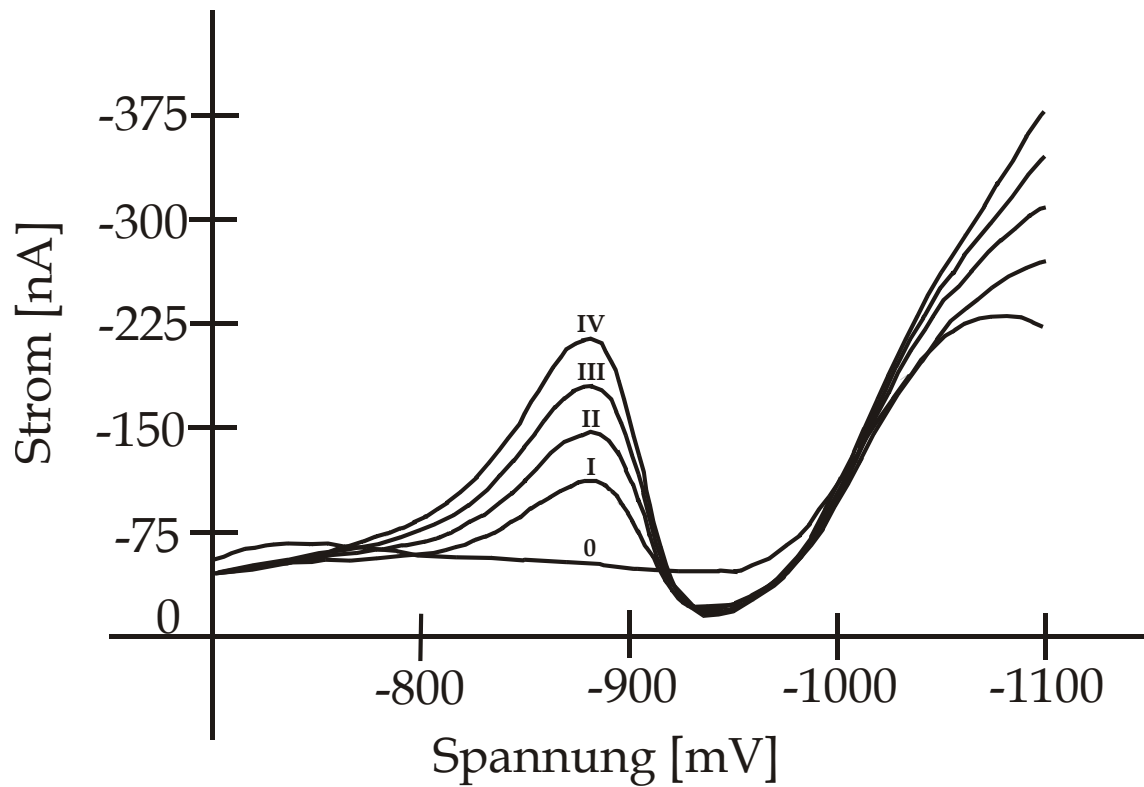


Abbildung 3: Voltammogramm für Platin mit 0: Elektrolyt und I, II, III, IV: Zugabe von je 20 µl Platinstandard (entspricht je 20 pg Pt absolut)

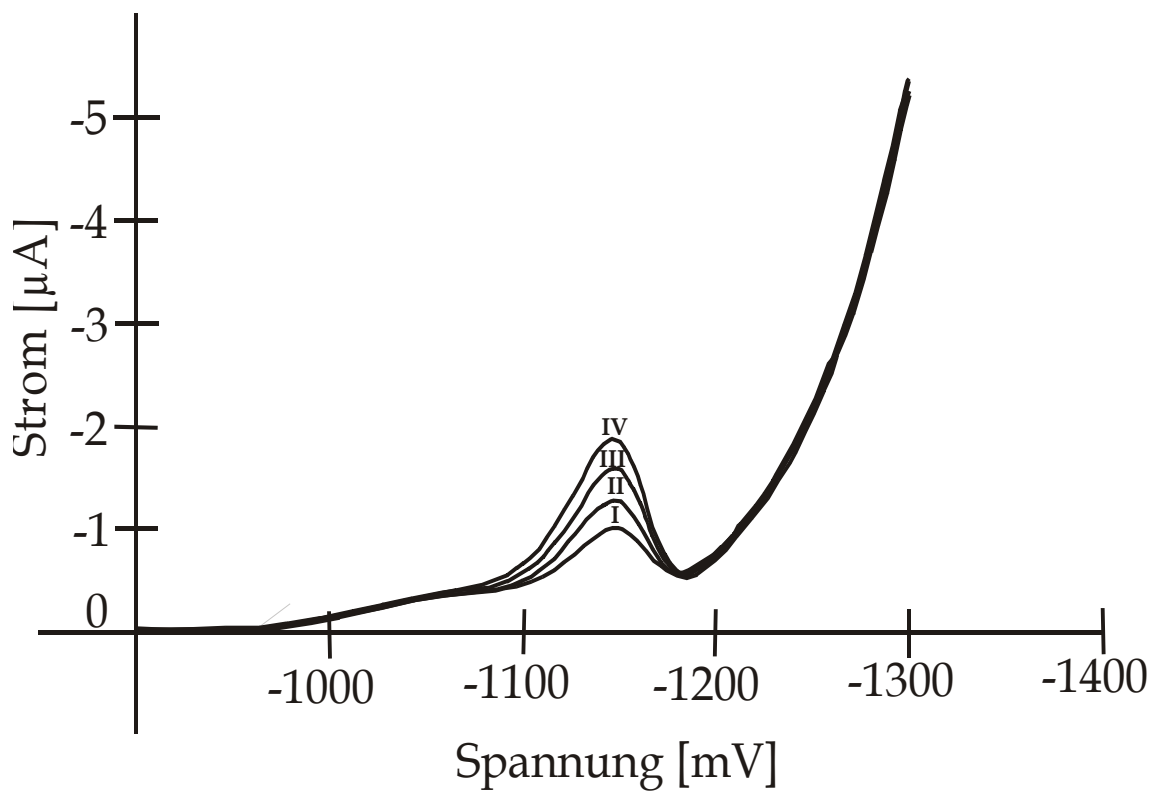


Abbildung 4: Voltammogramm für Rhodium mit I, II, III, IV: Zugabe von je 50 µl Rhodiumstandard (entspricht je 50 pg Rh absolut)

**Verwendete Geräte und Materialien:**

- Differential-Puls-Polarograph mit Steuergerät für die Voranreicherung (VA-Prozessor 693, Metrohm, Herisau, Schweiz)
- Inversvoltammetrische Messzelle mit Gaseinleitung, hängender Quecksilbertropfelektrode, Glaskohlenstoff-Hilfselektrode, Referenzelektrode (AgCl/Ag/ 3 molare KCl) und Synchronrührer (VA Stand 694, Metrohm, Herisau, Schweiz)

**Verwendete Chemikalien:**

- 0,36 M Schwefelsäure: Schwefelsäure (96 %, suprapur, Merck, Darmstadt) wurde mit bidestilliertem Wasser 1 : 50 verdünnt
- Formaldehydlösung (37 %, stabilisiert mit 10 % Methanol, p.a., Merck, Darmstadt)
- Rh-Standardlösung (1 µg/L): Rhodium-Einzelementstandard (1 g/L in 10 % HCl, Sigma-Aldrich, Taufkirchen) wurde mit 0,36 M Schwefelsäure 1 : 1.000.000 verdünnt
- Elektrolytlösung für Pt-Messung: 98 ml bidestilliertes Wasser wurde mit 2 ml Schwefelsäure (96 %), 1,5 ml 0,01 M Hydrazinsulfat-Lösung und 50 µl Formaldehydlösung (37 %, stabilisiert mit 10 % Methanol, p.a., Merck, Darmstadt) versetzt und durchmischt.
- Pt-Standardlösung (1 µg/L): Pt-Einzelementstandard (1g/L in 10 % -iger HCl, Ultra Scientific ICP-078) wurde mit 0,36 M Schwefelsäure 1 : 1.000.000 verdünnt
- 0,01 M Hydrazinsulfat-Lösung: 130 mg Hydrazinsulfat (p.a., Merck, Darmstadt) wurden in 100 ml bidestilliertem Wasser gelöst

**2.1.2.2 Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)****2.1.2.2.1. Grundlagen**

Bei der Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma handelt es sich um eine sehr nachweisstarke Methode, mit der ein Großteil der Elemente des Periodensystems detektiert werden kann. Die Nachweisempfindlichkeit liegt meist zwischen 0,005 und 1 ng/ml. Durch ein zwischengeschaltetes Lochblendensystem wird der Matrixanteil der Probe auf ca. 1 % reduziert.

Die Probe, die meist in gelöster Form vorliegt, wird zunächst mittels eines Zerstäubers zu einem feinen Nebel verteilt und anschließend ionisiert. Dies geschieht in einem unter Atmosphärendruck arbeitenden Argonplasma, welches durch eine Hochfrequenzspule aus hochreinem Argongas gebildet wird und ca. 6000 bis zu 10000 °C heiß sein kann (Details in Thomas 2001 c). Der im Zerstäuber gebildete Probennebel wird in das Plasma eingeführt und die enthaltenen Elemente durch die hohe Temperatur ionisiert. Die so gebildeten Ionen werden über ein System (Interface) von zwei Lochblenden (Sampler- und Skimmercones) in den eigentlichen analytischen Teil des Massenspektrometers geleitet. Dieser arbeitet mit einem



Hochvakuum ( $1\text{--}2 \cdot 10^{-5}$  Torr), um den Ionenstrahl frei passieren zu lassen (vgl. Thomas 2001 a & b). Jedes Elementisotop besitzt dabei ein charakteristisches Ladung-zu Masse-Verhältnis. Durch Anlegen eines elektromagnetischen Feldes bestimmter Stärke im Gerät werden nun immer nur Ionen eines bestimmten Ladung zu Masse-Verhältnisses so abgelenkt, dass sie auf einen Detektor treffen, welcher ihre Anzahl registriert. Wird das angelegte elektromagnetische Feld leicht verändert, kann ein anderes Ion zum Detektor gelangen und wird dort registriert. Auf diese Weise ist die Messung einer Vielzahl von Elementen möglich ist. Die ICP-MS ist demnach ein sequentielles Meßsystem, wobei die Ladung zu Masse-Einheiten jedoch sehr schnell durchscannt werden (10 ms pro Scan von 6-250 atomaren Masseneinheiten (amu)). Aus diesem Grund kann die Messung als quasisimultan angesehen werden. In der vorliegenden Arbeit kam die ICP-MS für die Bestimmung der unedlen Elemente (Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn) zum Einsatz.

Während der Ionisation können auch zum Teil ungewöhnliche Moleküle aus der Probenmatrix, dem Lösungsmittel und dem Plasmagas gebildet werden. Deren Ladung zu Masse Verhältnis kann dem anderer Elemente gleichen, weshalb auf die dadurch entstehenden Interferenzen bei der Auswertung der Ergebnisse zu achten ist (z.B. Krachler et al. 1998; Zischka & Wegschneider 2000). Um diese Interferenzen bei den hierbei problematischen PGE zu umgehen, wurden diese Metalle voltammetrisch detektiert.

#### 2.1.2.2.2. Durchführung

Die aufgeschlossenen Proben wurden mit 1 %-iger Salpetersäure verdünnt, als interne Standards wurden Thulium (Tm) und Yttrium (Y) eingesetzt. Dabei betrug der Verdünnungsfaktor für Bodenproben 1 : 100, für die restlichen Proben 1 : 10. Als Qualitätssicherung wurde nach jeweils ca. 15 gemessenen Proben eine Lösung mit bekannter Konzentration untersucht. Die Messungen erfolgten nach den in Tabelle 2.5 aufgeführten Parametern.

Tabelle 2.5: Messparameter für die ICP-MS

Parameter	Einstellung
Gerät	Perkin Elmer Elan 5000 Quadrupole ICP-MS
Power	1070 W
Peristaltic Pump Speed	8,3 ml/min
Scan Modus	Peak Hop
Torch	Quartz torch
Spray chamber	Scott Double Pass Spray chamber
Cones	Nickel
Plasma Gas	Argon, 14,5 l/min
Auxiliar Gas	Argon, 0,55-0,65 l/min
Nebulizer Gas	Argon, 0,80-0,85 l/min
Temperature of spray chamber	Raumtemperatur (20°C)
Sweeps/Reading	25
Readings/Replicate	1
Replicates	3
Points/Spectral Peak	1
Resolution	normal

**Verwendete Geräte und Materialien:**

- ICP-MS der Firma Perkin Elmer, bestehend aus:
  - Elan 5000 ICP-MS mit PC-Anschluss
  - Autosampler AS 90 mit 106 Probenstellplätzen

**Verwendete Chemikalien:**

- 1 %-ige Salpetersäure: 15 ml Salpetersäure (65 %, subboiled) wurde mit bidestilliertem Wasser auf 1 L aufgefüllt
- 1 %-ige Salpetersäure mit internem Standard: Je 10 µl Y- bzw. Tm -Einzelelementstandard (1 g/L, Merck, Darmstadt) wurden mit 1 %-iger Salpetersäure auf 1 L aufgefüllt
- Multielement- und Einzelelementstandards der untersuchten Elemente, alle 1 g/L (Merck, Darmstadt)

**2.1.2.3 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)****2.1.2.3.1. Grundlagen**

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) wurde in der vorliegenden Arbeit zur Qualitätssicherung (Intermethodenvergleich) eingesetzt, sowie zur Messung der Metallgehalte in den Expositionslösungen bei den Zellversuchen.

Bei der Bestimmung von Elementen mittels AAS macht man sich zwei physikalische Prinzipien zunutze. Atome, die sich in einer Atomwolke befinden, absorbieren Licht in allen für dieses Element spezifischen Wellenlängen, wodurch die Identifizierung des Elements möglich ist. Zur Quantifizierung nutzt man aus, dass die Intensität der Absorption von der Konzentration des Elements in der Probe abhängt. Die Atomisierung der Elemente erfolgt durch elektrothermale Heizung (ET-AAS) im Graphitrohr, wodurch individuelle Temperaturschritte programmiert werden können. Dies ermöglicht ein Entfernen eventuell störende Begleitsubstanzen aus der Probe.

Nachdem die Probe atomisiert ist, wird sie von einem Lichtstrahl aus einer elementspezifischen Strahlungsquelle durchleuchtet, die nur die charakteristischen Linien des entsprechenden Elements emittiert. Eine Spülung mit dem Inertgas Argon während der Heizschritte, nicht jedoch während der Messung, verdrängt den Luftsauerstoff im Rohr. Hierdurch wird die Oxidation des Graphitrohrs bei den hohen Temperaturen verhindert. Um eine gute Entfernung der Matrixbestandteile und eine optimale Atomisierung zu erreichen, müssen vor der Messung optimale Temperaturprogramme zur Verfügung stehen. Für die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte auf vorhandene, bereits optimierte Temperaturprogramme zurückgegriffen werden. Die verwendeten Temperaturprogramme sowie die spezifischen Wellenlinien für die gemessenen Metalle sind in Tabelle 2.6 und Tabelle 2.7 wiedergegeben.

Tabelle 2.6: Temperaturprogramm und Messparameter für die Cd-Bestimmung mittels elektrothermalen AAS bei einer Wellenlänge von 228,8 nm, einer Schlitzweite von 0,7 und einem eingesetzten Probevolumen von 20 µl.

Schritt	Ofentemperatur [°C]	Zeit		Gasstrom [ml/min]	Messen
		Rampe	Halten		
1	110	1	20	250	-
2	130	5	30	250	-
3	400	10	20	250	-
4	1150	0	5	-	*
5	2400	1	2	250	-

Tabelle 2.7: Temperaturprogramm und Messparameter für die Pb-Bestimmung mittels elektrothormaler AAS bei einer Wellenlänge von 283,3 nm, einer Schlitzweite von 0,7 und einem eingesetzten Probevolumen von 20 µl.

Schritt	Ofentemperatur	Zeit		Gasstrom [ml/min]	Messen
	[°C]	Rampe	Halten		
1	110	1	5	250	-
2	130	5	60	250	-
3	300	10	10	250	-
4	600	40	20	250	-
5	1700	0	3	-	*
6	2400	1	3	250	-

#### 2.1.2.3.2. Durchführung

Die Messungen mit der AAS erfolgten in Anlehnung der bei Zimmermann (2002) bzw. Sures (1996) beschriebenen Vorgehensweise. Mithilfe der gemessenen Peakflächen, den Verdünnungsfaktoren und der Kalibrierung konnten schließlich die Metallgehalte in den Proben, bezogen auf das Trockengewicht, berechnet werden.

#### Verwendete Geräte und Materialien

- Gerätekombination der Firma Perkin-Elmer bestehend aus:
  - Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer 4100ZL mit Zeeman Untergrundkorrektur
  - Autosampler AS 70 mit 40 Probenstellplätzen
  - Hohlkathodenlampen für Cd und Pb

#### Verwendete Chemikalien

- Elementstandards 1 g/L (Merck, Darmstadt)

### 2.1.3. Validierung der Analytik

Um die eingesetzten Verbundverfahren aus Aufschluß- und Detektionsmethoden zu validieren, wurden verschiedenen Methoden angewandt. Diese sind in Tabelle 2.8 zusammengefasst.

Als Kenngrößen der Validierung wurden die Wiederfindung (WF), die Nachweisgrenze (NWG) und die Präzision eingesetzt. Die eingesetzten Methoden werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

Tabelle 2.8: Eingesetzte Methoden zur Validierung der Metallanalytik in den untersuchten Referenzmaterialien (vgl. Tabelle 2.9)

		Referenzmaterial		Dotierungsversuch		Intermethodenvergleich	
Matrix	Metall	Material	Verfahren	Material	Verfahren	Material	Verfahren
Boden/ Staub	Mo	GBW07405	KW/ICP-MS				
	Sb	GBW07405	KW/ICP-MS				
	Cu	GBW07405	KW/ICP-MS				
	Zn	GBW07405	KW/ICP-MS				
	Pb	GBW07405	KW/ICP-MS				
	Cd	GBW07405	KW/ICP-MS				
		Referenzmaterial		Dotierungsversuche		Intermethodenvergleich	
Matrix	Metall	Material	Verfahren	Material	Verfahren	Material	Verfahren
Pflanze	Pt			Kohl	HPA/ACSV		
	Rh			Kohl	HPA/ACSV		
	Mo	ICHTJ-cta-OTL-1	MW/ICP-MS				
	Sb	ICHTJ-cta-OTL-1	MW/ICP-MS				
	Cu	ICHTJ-cta-OTL-1	MW/ICP-MS				
	Zn	ICHTJ-cta-OTL-1	MW/ICP-MS				
	Pb	ICHTJ-cta-OTL-1	MW/ICP-MS			Wegerich	MW/ET-AAS
	Cd	ICHTJ-cta-OTL-1	MW/ICP-MS			Wegerich	MW/ET-AAS
		Referenzmaterial		Dotierungsversuche		Intermethodenvergleich	
Matrix	Metall	Material	Verfahren	Material	Verfahren	Material	Verfahren
Tier	Pt						
	Rh						
	Mo						
	Sb	IAEA-407	MW/ICP-MS				
	Cu	DORM-2	HPA/ICP-MS				
		IAEA-407	MW/ICP-MS				
	Zn	DORM-2	HPA/ICP-MS				
		IAEA-407	MW/ICP-MS				
	Pb	DORM-2	HPA/ICP-MS				
		IAEA-407	MW/ICP-MS				
	Cd	DORM-2	HPA/ICP-MS				
		IAEA-407	MW/ICP-MS				

### 2.1.3.1 Wiederfindung, Nachweisgrenze und Präzision

Um den wirklichen Aussagewert eines Messergebnisses bestimmen zu können, müssen erst einige wichtige, die Leistungsfähigkeit der verwendeten Analysemethode kennzeichnende Parameter bekannt sein (Hädrich 1994). Dies sind die Nachweisgrenze (NWG), die Wiederfindung (WF) und die Präzision.

Die **Wiederfindung** stellt den Quotienten zwischen der Menge eines Analyten dar, der der Probe vor der Messung zugefügt wurde (oder dessen Höhe bekannt ist, wie in Referenzmaterialien) und der Menge, die anschließend detektiert wurde. Die prozentuale Wiederfindung errechnet sich nach folgender Formel:

$$WF = \frac{b_n}{b_v}$$

WF: Wiederfindung

$b_n$ : Steigung der Regressionsgeraden bei Analyten-Zusatz nach der Probenaufbereitung

$b_v$ : Steigung der Regressionsgeraden bei Analyten-Zusatz vor der Probenaufbereitung

Die **Nachweisgrenze** ist eine Entscheidungsgrenze für das Vorhandensein einer Substanz (DIN 32 645 1994). Sie entspricht dem kleinsten Wert, der statistisch von den Blindwerten unterschieden werden kann (Hädrich 1994). Die Nachweisgrenzen der massenspektrometrischen- bzw. voltammetrischen Messmethode wurden nach der Leerwertmethode (direkte Methode) bzw. der Kalibriergeradenmethode (indirekte Methode) durch Schnellschätzung, wie in DIN 32 645 (1994) beschrieben, ermittelt. Die Anwendung der Kalibriergeradenmethode erfolgte in Verbindung mit der Rh-Bestimmung an der Voltammetrie. Für alle anderen untersuchten Metalle wurden die Grenzen mittels der Leerwertmethode bestimmt. Die verschiedenen Grenzen wurden nach folgenden Formeln berechnet.

Leerwertmethode:

$$NWG = 3 \times \frac{S_{BW}}{b} \quad [\text{ng/ml}]$$

NWG: Nachweisgrenze

$S_{BW}$ : Standardabweichung der Messwerte der Blindprobe

$b$ : Steigung der Kalibriergeraden (Empfindlichkeit) [ml/ng]

Kalibriergeradenmethode:

Bei Kalibrierungen mit  $n = 4$  Punkten kann die Nachweisgrenze anhand folgender Formel abgeschätzt werden:

$$NWG = 4 \times \frac{S_{yx}}{b} \quad [\text{ng/ml}]$$

$S_{yx}$  : Reststandardabweichung der Messwerte der Kalibrierung

$$S_{yx} = \sqrt{\frac{\sum (\hat{y}_i - y_i)^2}{n - 2}}$$

$n$ : Anzahl der Messwerte

$\hat{y}_i$  Geschätzter Funktionswert der Kalibrierung

$b$ : Steigung der Kalibriergeraden

Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze wurden in Tabellen als  $<NWG$  angegeben. Für die statistische Auswertung und graphischen Darstellungen wurden diese Werte auf den Wert der Nachweisgrenze gesetzt.

Durch mehrmaliges Wiederholen der Messung der gleichen Probe unter identischen Umständen kann die **Präzision** eines Detektions- oder Verbundverfahrens bestimmt werden. Die Abweichungen der einzelnen Messergebnisse voneinander sollen dabei so gering wie möglich sein, dies zeigt eine hohe Stabilität des Systems an. Dabei müssen die ermittelten Werte nicht unbedingt den real vorliegenden Werten entsprechen. Die Präzision der eingesetzten Verfahren wurde durch Mehrfachmessungen der entsprechenden Referenzmaterialien bzw. von Probenmaterial ermittelt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Präzision bestimmt, wenn eine ausreichend hohe Zahl Messungen vorlag ( $n \geq 5$ ).

### 2.1.3.2 Referenzmaterialien

Am einfachsten kann die Richtigkeit einer Analysenmethode durch Standardreferenzmaterialien überprüft werden. Diese Materialien sind käuflich zu erwerben, die enthaltenen Metallgehalte wurden in einem Ringversuch in verschiedenen Laboren mit unterschiedlichen Verbundverfahren analysiert. Die zertifizierten Werte geben mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit die tatsächlichen Gehalte wieder, so dass das eigene Verbundverfahren durch Vergleich der ermittelten Messwerte mit den zertifizierten Daten überprüft werden kann.

Für die PGE-Bestimmung in biologischen Proben existiert jedoch kein zertifiziertes Referenzmaterial. Für eine parallele Untersuchung der biologischen Materialien mit unterschiedlichen Aufschluss- und Detektionsmethoden lag zum einen nicht genügend Probenmaterial vor, zum anderen konnte wegen der niedrigen Gehalte für die Detektion nur die Adsorptive kathodische Voltammetrie eingesetzt werden. Diese setzt jedoch zwingend einen Hochdruckaufschluss voraus (vgl. Kapitel 2.1.1.1 bzw. 2.1.2.1). Da der Hochdruckaufschluss ein erprobtes und validiertes Verfahren darstellt (Alt et al. 1994; Balcerzak 1997; Ostapczuk 1994), wurde hier nur ein Dotierungsversuch mit Grünkohl durchgeführt, um die Richtigkeit beim Aufschluß PGE-haltiger organischer Proben sicher zu stellen. Weitergehende Untersuchungen mit dem zertifizierten Referenzmaterial BCR-723 (Sutherland 2007), die die Eignung des HPA-Verfahrens für mineralische Proben bestätigen, wurden von Haus (2009) durchgeführt. Hierbei wurden Richtigkeiten von 80 – 90 % ermittelt.

Für die Analytik herkömmlicher Metalle sind verschiedene Referenzmaterialien verfügbar. Eine Auflistung der verwendeten Referenzmaterialien für die Validierung der verschiedenen Metalle ist in Tabelle 2.9 wiedergegeben. Hierbei handelt es sich bei allen Materialien um Trockensubstanzen.

Tabelle 2.9: Eingesetzte Referenzmaterialien, Hersteller, Matrix und zertifizierte Metalle für die Analysenvalidierung

Referenzmaterial	Hersteller	Matrix	zertifizierte Metalle
GBW07405	State Bureau of Metrology P.R. of China	Boden	Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn
BCR-723	EC#-Community Bureau of Reference	Straßenstaub	Pt, Pd, Rh
ICHTJ-cta-OTL-1	International Atomic Energy Agency	Tabakblätter	Cd, Cu, Mo*, Pb, Sb*, Zn
DORM-2	National Research Council Canada	Fischmuskel	Cd, Cu, Pb, Zn
IAEA-407	International Atomic Energy Agency	Fischmuskel	Cd, Cu, Pb, Sb, Zn

# European Commission

\* nicht zertifiziert, nur Informationswerte

Die Referenzmaterialien wurden mit den entsprechenden Aufschluss- und Detektionsmethoden analysiert und die gemessenen Werte mit den zertifizierten Gehalten verglichen. Aus dem Quotienten aus zertifiziertem und gemessenem Wert ergab sich die Wiederfindung des jeweiligen Metalls.



### 2.1.3.3 Dotierungsversuche

Ein Dotierungsversuch wurde für die PGE exemplarisch mit Grünkohlproben durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird jedoch nur die Probenaufbereitung untersucht und es kann nur bestimmt werden, ob während dessen Verluste des Analyten auftreten. Hierzu wurden die Grünkohlproben vor dem Probenaufschluss mit PGE-Lösungen in zunehmenden Konzentrationen versetzt. Zusätzlich wurde ein weiterer Probensatz dieses Materials mit den gleichen PGE-Lösungen versetzt, jedoch erst nach dem Aufschluss. Die absolut zugesetzten Pt bzw. Rh-Mengen waren hierbei 0, 30 und 100 pg. Nach den Messungen wurden beide Ergebnisse einer Regressionsanalyse unterzogen und die prozentuale Wiederfindung errechnet.

### 2.1.3.4 Intermethodenvergleich

Exemplarisch für die unedlen Metalle wurde für Cd und Pb ein Vergleich zweier Detektionsverfahren durchgeführt. Hierzu wurden gesammelte Wegerichproben zunächst wie beschrieben mit einem Mikrowellenaufschluss in Lösung gebracht und die resultierende Lösung anschließend mittels ICP-MS und ET-AAS auf ihre Konzentrationen an Cd und Pb analysiert. Dabei kamen für beide Detektionsverfahren jeweils die gleichen Aufschlusslösungen jedes Materials zum Einsatz. Hieraus wurde die prozentuale Übereinstimmung der Detektionsmethoden berechnet.

## 2.2 Freilanduntersuchungen

Für die Freilanduntersuchungen wurden an verschiedenen Stellen in Luxemburg und Deutschland Proben entnommen und auf ihre Metallgehalte analysiert. Eine Übersicht über die verschiedenen Probestellen und dort gewonnenen Probenarten ist aus Tabelle 2.10 zu ersehen. In den folgenden Kapiteln sind die Probestellen, die dort entnommenen Probenarten und die Probenahmeprozedur beschrieben.

In Tabelle 2.11 sind die Koordinaten in Grad, Bogenminuten und Bogensekunden der Probestellen wiedergegeben. Bei den Angaben ist zu beachten, dass sich die genauen Entnahmestellen im Umkreis weniger Meter um die angegebenen Koordinaten bewegen. Bei den Entnahmestellen für Boden/Tiere/Pflanzen an der BAB 5 sind jeweils die Koordinaten der

fahrbahnnächsten und -fernsten Entnahmestelle angegeben, die übrigen Entnahmestellen befinden sich in den angegebenen Entfernungen dazwischen.

Tabelle 2.10: Probestellen und Probenarten, sowie Probenahmedatum der verschiedenen in der Studie untersuchten Materialien. Bei längeren Probenahmedauern ist jeweils der erste Tag genannt

Probestelle	Luftstaub		Straßenst. <sup>x</sup>	Boden		Sediment	Pflanze	Tiere	
	Langzeit	24 h		0-10 cm	10-30 cm			Wurm	Maus
Walferdange		08.10.06	08.10.06	08.10.06	08.10.06				
Esch-sur-Alzette	19.01.06	14.07.06	14.07.06	14.07.06	14.07.06				
Beckerich	06.03.06	25.07.06	25.07.06	25.07.06	25.07.06				
Sickerbecken						04.07.05			
BAB 5				05.05.04	05.05.04		28.06.05 07.06.06	03.05.06	28.06.05
Referenzstelle				19.06.06	19.06.06		19.06.06	19.06.06	19.06.06

<sup>x</sup>: Straßenstaub

Tabelle 2.11: Koordinaten der Probestellen, angegeben in Grad, Bogenminuten und Bogensekunden

Probestelle	Luft-/Straßenstaub; Boden Luxemburg		Boden/Tiere		Sediment		Pflanzen	
Breite/Länge	N	O	N	O	N	O	N	O
Walferdange	49°39'30,56"	6°07'43,47"						
Esch-sur-Alzette	49°30'18,05"	5°58'37,83"						
Beckerich	49°43'55,68"	5°59'50,08"						
Sickerbecken Zulauf					49°36'30,22"	6°10'23,26"		
Sickerbecken Ablauf					49°30'29,39"	6°10'23,18"		
BAB 5 (an Fahrbahn)			49°11'16,25"	8°35'04,24"			49°11'12,94"	8°35'02,01"
BAB 5 (100m Entfernung)			49°11'15,03"	8°35'08,81"			49°11'11,75"	8°35'06,62"
Referenzstelle			49°04'09,12"	8°26'46,84"			49°04'10,49"	8°26'46,23"

N: nördliche Breite

O: östliche Länge

## 2.2.1. Luftstaub

### 2.2.1.1 Probestellen

Die Verteilungen der PGE in Luftstäuben wurden in Luxemburg an drei Orten untersucht. Dabei handelte es sich um eine industriell stark belastete Stelle (Esch-sur-Alzette), einen Ort mit starkem Durchgangsverkehr (Walferdange) und eine niedrig belastete, ländlichen Stelle (Beckerich). Letztere diente aufgrund der ländlichen Lage als Messstelle für die Hintergrundbelastung. Die Luftstaubproben wurden jeweils direkt an der Fahrbahn an folgenden Orten gesammelt:

- Esch-sur-Alzette, Boulevard Grand Duchesse Charlotte
- Walferdange, Route de Luxembourg 5
- Beckerich, Route d'Oberpallen

In Abbildung 5 sind die untersuchten Probestellen in einer Karte Luxemburgs eingetragen.



Abbildung 5: Probestellen für Luft-/Straßenstaub, Boden, sowie Sickerbeckensedimente (siehe Kapitel 2.2.3) im Süden Luxemburgs

### 2.2.1.2 Probenahme

An den genannten Probestellen wurde Staub mit einem aerodynamischen Durchmesser von  $10\text{ }\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) auf Quarzfiltern gesammelt, wobei das Kleinfiltergerät LSV 3 zur Verwendung kam. Die eingesetzten Quarzfilter hatten einen Durchmesser von 50 mm und wurden vom Gerät auf 41 mm Durchmesser bestaubt. Zunächst wurden die Quarzfilter einzeln im Wägeraum der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) bei konstanter Luftfeuchtigkeit und Temperatur gewogen, um die Leermasse der Filter zu bestimmen. Anschließend wurden die Filter an den verschiedenen Probestellen bestaubt und abschließend wieder bei den gleichen Luftfeuchtigkeits- und Temperaturwerten gegengewogen, um die niedergeschlagene Staubmenge zu ermitteln. Diese Werte dienten bei der späteren Metallanalytik als Wert für die Einwaage, um die Metallkonzentrationen pro Mikrogramm Staub berechnen zu können.

Da für den Betrieb des Geräts eine Stromversorgung nötig ist, konnte es nur an ausgewählten Stellen eingesetzt werden. Dabei wurden zwei verschiedene Betriebsarten gewählt: Zum einen wurde ein Filter so lange bestaubt, bis sich das Gerät selbsttätig abschaltete; dies erfolgte bei einem Druckunterschied am Filter von  $> 300\text{ mbar}$  gegenüber dem Umgebungsdruck. Je nach Staubgehalt in der Luft wurden dabei unterschiedliche Mengen Luft durch die Filter gesaugt, bevor dieser Wert erreicht wurde. Am Messort Beckerich, einem ländlichen Gebiet mit wenig Luftstaub pro Volumen, wurde der erforderliche Wert für die Abschaltung nicht erreicht, das Gerät schaltete stattdessen nach 999 Stunden Bestaubungsdauer ab. In Walferdange wurde aus zeitlichen Gründen keine Langzeitbestaubung durchgeführt. Zusätzlich zu dieser Beprobungsart wurden auch 24-Stunden-Messungen durchgeführt. Hierbei wurde das Gerät mit neuen Filtern 24 Stunden lang betrieben. Die Langzeitbestaubungen fanden im Zeitraum vom 19.01.2006 bis 17.04.2006 statt, die 24 Stunden Beprobungen vom 14.07.2006 bis 09.10.2006. Die genauen Beprobungstermine sind in Tabelle 2.10 genannt (siehe Seite 36).

#### Verwendete Geräte und Materialien:

- Quarzglasfilter (Infiltec Quarzglasfilter T817, Infiltec GmbH, Speyer)
- Kleinfiltergerät LSV 3 (Ingenieurbüro Sven Leckel, Berlin)

## 2.2.2. Straßenstaub/Böden

### 2.2.2.1 Probestellen

Die vom Kraftfahrzeugverkehr emittierten bzw. andere im Luftstaub befindliche Metalle deponieren nach einiger Zeit im Straßenstaub bzw. in straßennahen Böden (Ek et al. 2004 a; Steiner et al. 2007). Deshalb wurden an den in Kapitel 2.2.1.1 beschriebenen Probestellen neben den Luftstaubproben auch Straßenstaub- und Bodenproben entnommen. Zusätzlich wurden an der Bundesautobahn 5 (BAB 5) nahe Karlsruhe ebenfalls Beprobungen durchgeführt. Die Probestelle hierfür liegt direkt an der BAB 5, ca. 25 km nordöstlich von Karlsruhe und dient der LUBW bereits seit Jahren als Dauerbeobachtungsstelle. Die BAB 5 ist mit gut 100.000 Autos/Tag, davon ca. 14.000 Lastkraftwagen, eine sehr stark befahrene Straße. Zur Hauptreisezeit steigt die Verkehrsbelastung bis auf 125.000 Autos täglich (schriftliche Mitteilung von Herrn Hahn, Regierungspräsidium Straßenbetrieb und Verkehrstechnik). Abbildung 6 zeigt ein Luftbild der Probestelle und der Referenzstelle nahe Blankenloch, Abbildung 7 eine Detailaufnahme parallel zur BAB 5. Die Bodenparameter der Dauerbeobachtungsstelle sind in Tabelle 2.12 dargestellt. Der Jahresniederschlag beträgt 650-700 mm.

Tabelle 2.12: Allgemeine, physikalische und bodenkundliche Parameter der Dauerbeobachtungsstelle an der BAB 5 bei Forst (nach Angaben der LUBW)

Tiefenschicht	Tiefe [cm]	Bezeichnung						
Bodenart		Parabraunerde über fluviatilen Sedimenten						
L/Of	5-0	mullartiger Moder						
Aeh/Ah	0-8	grauer, schwach humoser, schwach schluffiger Sand, Wurzelfilz						
Bv	8-51	hellbrauner, schwach schluffiger Sand, schwach steinig, stark durchwurzelt						
Tiefenschicht	Tiefe [cm]	pH (CaCl <sub>2</sub> )	org. C [%]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Sand [Masse-%]	Schluff [Masse-%]	Ton [Masse-%]	Steine [Vol-%]
Aeh/Ah	0-8	2,97	3,01	0,84	73	20	7	< 2
Bv	8-51	3,59	0,85	0,87	69	25	6	< 2
Tiefenschicht	Tiefe [cm]	Gesamtporen [Vol-%]	Luftkapazität [Vol-%]	nutzb. Feldkapazität [Vol-%]	Feldkapazität [Vol-%]	Totwasser [Vol-%]		
Aeh/Ah	0-8	68	41	20	28	8		
Bv	8-51	67	45	15	22	8		





Abbildung 6: Probestelle BAB 5 bei Forst und Referenzstelle nahe Blankenloch



Abbildung 7: Probestelle BAB 5 (Lage siehe Abbildung 6) bei Forst. Aufnahme der Probestelle mit Blick parallel zur Fahrbahn Richtung Nordosten. Standort bei  $49^{\circ}11'16,02''$  nördlicher Breite,  $8^{\circ}35'04,36''$  östlicher Länge

In Abbildung 8 sind die verschiedenen Beprobungspunkte für die Entnahme der unterschiedlichen Probematrizes zur Übersicht in einem Luftbild eingezeichnet. Hierbei dominiert in den ersten zehn Metern stark vom Autobahnbau beeinflusster Boden, welcher dicht mit krautigen Pflanzen bewachsen ist. In zehn Metern Entfernung befindet sich der Waldrand, so dass die letzten beiden Beprobungsstellen, 50 m und 100 m, in einem Kiefern/Buchen-Mischwald gelegen sind. Dort waren die Bodenschichten unbeeinflusst, von stark sandiger Beschaffenheit (vgl. Tabelle 2.12), während nahe der Autobahn der ursprüngliche Boden stark mit Bauschutt und Aushub versetzt war.

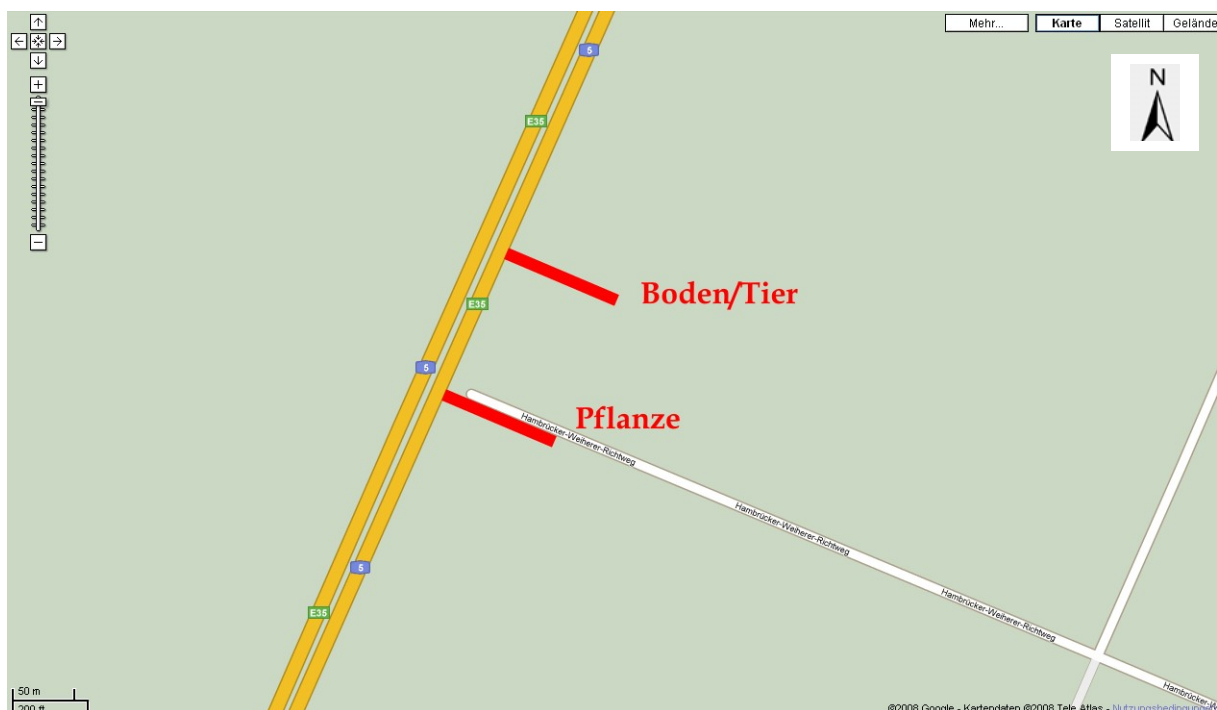


Abbildung 8: Detailabbildung der Probestelle BAB 5 bei Forst (Lage siehe Abbildung 6): Entlang der eingezeichneten Transekte wurden in den beschriebenen Entfernungen die verschiedenen Materialien entnommen. Standort bei 49°11'12,94" nördlicher Breite und 8°35'02,01" östlicher Länge

Um Informationen über die Gehalte der PGE und der als Vergleich untersuchten Metalle an unbelasteten Stellen zu erhalten, wurde eine möglichst abgelegene Stelle nahe Blankenloch bei Karlsruhe untersucht. Diese Stelle liegt ca. einen Kilometer westlich außerhalb von Blankenloch in einem Waldgebiet bei einem geteerten, aber für den normalen Autoverkehr nicht freigegebenen Waldweg. Diese Stelle dient bereits über Jahre als Referenzfläche für die Messungen der LUBW. Abbildung 9 zeigt eine Karte der Referenzfläche mit der eingezeichneten Entnahmestelle. Die Probenahme und Weiterbehandlung der Proben erfolgte bei beiden Untersuchungsgebieten auf die gleiche Weise (siehe Kapitel 2.2.2.2).



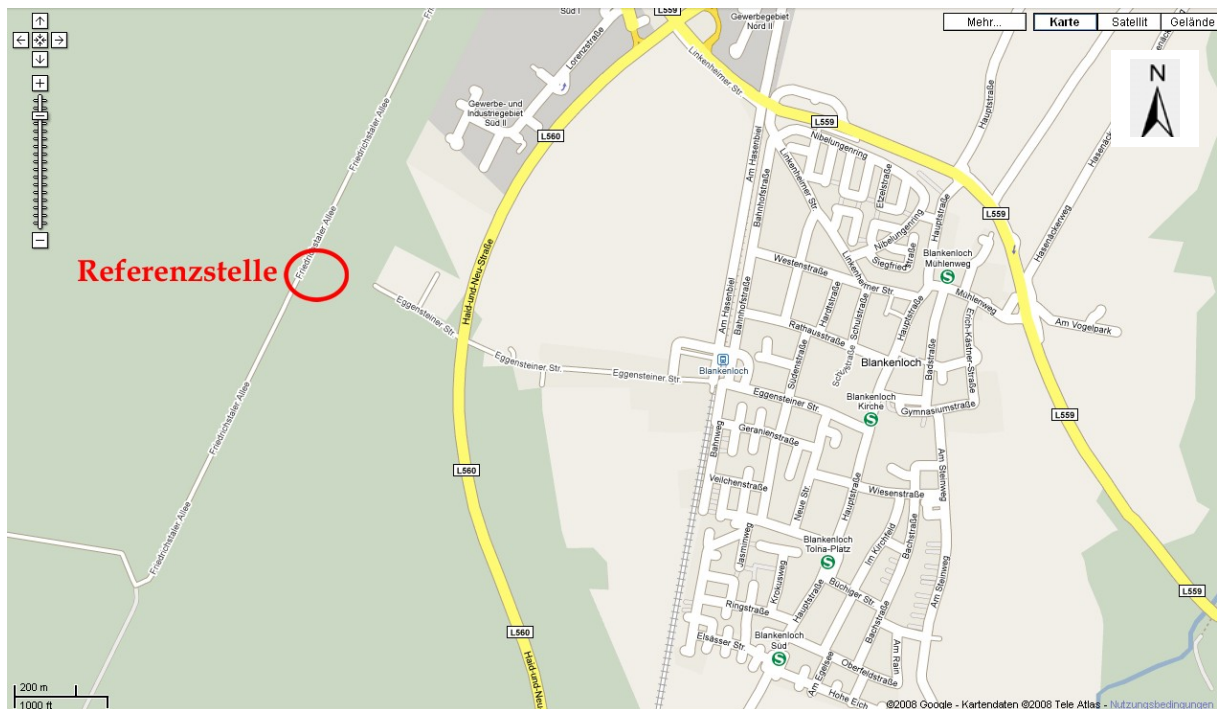


Abbildung 9: Referenzfläche nahe Blankenloch (Lage siehe Abbildung 6) an der Kreuzung Eggensteiner Straße und Friedrichsthaler Allee bei 49°04'09,12" nördlicher Breite und 8°26'46,84" östlicher Länge

### 2.2.2.2 Probenahme

Straßenstaub wurde mit einem Handfeger und einer Kehrschaufel am Fahrbahnrand zusammengefasst. Anschließend wurde das gesammelte Material bei 70 °C im Wärmeschrank für fünf Tage getrocknet und auf eine Korngröße < 2 mm gesiebt. Die Aufbewahrung erfolgte in Plastik-Schraubgefäßen bei Zimmertemperatur.

Die Probenahme des Bodens erfolgte mit einem Klappbohrer mit 5 cm Durchmesser. Der Bohrer wurde an den entsprechenden Stellen mit einem Plastikhammer gut 30 cm tief in den Boden eingeschlagen, die sich darin befindliche Bodensäule durch Drehen des Bohrers vom Restboden gelöst und anschließend herausgezogen. Dabei wurden die Schichten von 0 - 10 cm und von 10 - 30 cm Tiefe separat in Kunststoffschalen gegeben. An jeder Entnahmestelle wurden vier bis sechs Bohrkerne gewonnen, die nach Schichten getrennt in den Kunststoffschalen gesammelt und homogenisiert wurden. Da der Boden sehr trocken war und deshalb nicht gut im Bohrer haftete, waren eine unterschiedlich große Anzahl Bohrungen nötig, um ausreichend Material zu sammeln. Auf diese Weise wurde je Entnahmestelle und Tiefenschicht ca. 1 kg Probenmaterial gewonnen. An der BAB 5 wurde zusätzlich zu den verschiedenen Tiefenschichten auch ein horizontales Profil



der Metallkonzentrationen erstellt. Um diese unterschiedlichen Konzentrationen der PGE und der anderen Metalle mit zunehmender Entfernung von der Fahrbahn zu erfassen, wurde ein Transsekt rechtwinklig direkt vom Fahrbahnrand (dem Rand des Standstreifens) bis in 100 m Entfernung gelegt und in diesem Bereich sieben Entnahmestellen festgelegt. Da nahe der Autobahn mit zunächst schnell abnehmenden Konzentrationen gerechnet wurde (Jarvis et al 2002), wurden in den ersten zehn Metern Entfernung fünf Entnahmestellen eingerichtet, mit steigender Entfernung weniger in größeren Abständen. Die einzelnen Beprobungen wurden in folgenden Abständen vom Fahrbahnrand (Standstreifen) durchgeführt: 0,1 m; 1 m; 2,5 m; 5 m; 10 m; 50 m und 100 m. Die Beprobung erfolgte analog der oben beschriebenen Vorgehensweise. Die entstandenen Bohrlöcher wurden abschließend mit Kies der Körnung 3–4 mm wieder verschlossen, um bei späteren Probenahmen sofort eine vorherige Beprobung an dieser Stelle erkennen zu können. Die Bodenproben wurden bei 70° C im Wärmeschrank für zehn Tage getrocknet, auf eine Korngröße < 2 mm gesiebt und bis zur Messung luftdicht verschlossen aufbewahrt.

#### **Verwendete Geräte und Materialien**

- Wärmeschrank (Heraeus T5050, Heraeus, Hanau)
- Plastik-Schraubgefäße (Sarstedt, Nümbrecht)

### **2.2.3. Sediment und Wasser**

#### **2.2.3.1 Probestelle**

Sickerbecken entlang von Autobahnen dienen dazu, von der Straße ablaufendes und gesammeltes Regenwasser vorzureinigen. Hierzu wird das mit verschiedenen Stoffen verschmutzte Wasser zunächst in das Sickerbecken eingeleitet, wo ungelöste Partikel wie Stäube, Bremsen- und Reifenabrieb usw. sedimentieren, bzw. Öle und Fette an der Oberfläche abgeschieden werden. Ein Teil der gelösten Stoffe fällt als Komplexe aus und reichert sich im Sediment an. Das so vorgereinigte Wasser fließt dann meist in einen Bach.

In Abbildung 10 ist eine Detailansicht des im Rahmen der Arbeit beprobten Sickerbeckens in Luxemburg an der E29/E44 mit eingezeichneten Entnahmestellen dargestellt. Die Lage des Sickerbeckens in Luxemburg kann Abbildung 5 entnommen werden. In Abbildung 11 ist deutlich die Einleitung des Abwassers und der darin mitgeschwemmten Abfälle zu erkennen.



Abbildung 10: Sickerbecken in Luxemburg nahe Hamm bei Luxemburg Stadt (Lage siehe Abbildung 5) mit Zulauf und Ablauf. Im Hintergrund ist die Autobahn E29/E44 zu sehen.



Abbildung 11: Zulauf des Sickerbeckens in Luxemburg an der Autobahn E 29/E 44 mit eingespülten Abfällen, ca. eine Stunde nach einem Starkregenereignis. Lage bei 49°36'30,22" nördlicher Breite und 6°10'23,26" östlicher Länge.

Das Regenwasser von ca. 3 km Autobahnstrecke der E 29/E 44 entwässert über entsprechende Kanäle direkt in das Becken, bevor das Wasser über einen Überlauf in den Fluss Alzette abgeleitet wird. Das Becken weist einen starken submersen und emersen Bewuchs mit Rohrkolben (*Typha spec.*), verschiedenen Laichkrautgewächsen (*Potamogeton spec.*) und Seerosen (*Nymphaea spec.*) auf.

### 2.2.3.2 Probenahme

An den gekennzeichneten Stellen (siehe Abbildung 10) am Zu- bzw. Ablauf wurden die obersten ca. 5 cm des Sediments entnommen, im Labor analog den Bodenproben (Kapitel 2.2.2.2) bei 70° C getrocknet, gesiebt und luftdicht verschlossen aufbewahrt. Die Wasserproben wurden an den gleichen Stellen wie die Sedimentproben entnommen. Hierzu wurden 100 ml Kunststoff-Weithalsflaschen mehrmals mit dem Wasser der Entnahmestelle gespült und dann gefüllt. Um Adsorptionseffekte an den Wänden möglichst zu reduzieren und die Metalle gelöst zu halten, wurde das Wasser jeder Flasche mit 0,1 ml Schwefelsäure angesäuert. Bis zur Verwendung wurden die Proben anschließend bei -21 °C eingefroren. An den Entnahmestellen wurden zusätzlich die Wasserparameter pH, Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt und Temperatur gemessen. Vor den Messungen wurde das Wasser durch einen Filter der Porengröße 0,45 µm filtriert, was diesen Filter passiert wird allgemein als gelöst angesehen (Gunkel 1994).

#### Verwendete Geräte und Materialien:

- pH-, Leitfähigkeits-, Sauerstoff- und Temperaturmessgeräte (WTW, Weilheim)
- Wärmeschrank (Heraeus T5050, Heraeus, Hanau)
- 100 ml Polypropylen-Weithalsflaschen (VWR, Darmstadt)

#### Verwendete Chemikalien:

- Schwefelsäure, 96 % (suprapur, Merck, Darmstadt)

### 2.2.4. Pflanzen

Zur Untersuchung der Aufnahme der PGE aus dem Boden in die Biosphäre wurden zusätzlich zu den Bodenproben auch verschiedene Biotaproben gesammelt. In diesem Zusammenhang wurde im Vergleich zu den PGE besonderes Augenmerk auf die beiden essentiellen Metalle Cu und Zn gelegt.

Pflanzen wurden gewählt, da sie als Produzenten am Anfang der Nahrungskette und in direktem Kontakt mit dem Boden stehen. Aus diesem nehmen sie essentielle (und unerwünschte) Metalle direkt auf und sind auch in der Lage, Mineralien durch Ausscheiden von Komplexbildnern selbst verfügbar zu machen (Sitte et al. 1998). Als Untersuchungsobjekte wurden die beiden Pflanzenarten Spitzwegerich (*Plantago lanceolata*) und Schafgarbe (*Achillea millefolium*) gewählt, da mit diesen beiden Arten schon etliche Untersuchungen (mit unedlen Metallen) durchgeführt wurden, sie weit verbreitet sind und an der Probestelle häufig vorkamen. Die Entfernungen von der Fahrbahn entsprachen jenen, die bei den Böden (vgl. Kapitel 2.2.2.1) erläutert sind.

#### 2.2.4.1 Probestellen

An der zuvor beschriebenen Probestelle an der BAB 5 liegt, wie in Abbildung 7 zu sehen, bis zehn Meter Entfernung von der Fahrbahn krautiger Bewuchs vor, danach folgt ein Kiefern/Buchen-Mischwald. Da aus diesem Grund die zu beprobenden Pflanzenarten nicht überall vorkamen, wurde auf ein Wiesenareal ca. 100 m weiter südwestlich der eigentlichen Probestelle ausgewichen. Abbildung 12 zeigt deshalb eine Aufnahme der Probestelle für die Entnahme der Pflanzenproben. Die genauen Entnahmestellen liegen entlang des in Abbildung 8 dargestellten Transsektivs. Die ersten ca. 1,5 m Böschung vom Fahrbahnrand (Bankett) werden von der Autobahnmeisterei zwei- bis dreimal jährlich gemäht, wodurch die dort wachsenden Pflanzen stets junge Blätter, dafür jedoch keine Blüten haben. Der nachfolgende Böschungsbereich wird nur einmal jährlich bis in eine Entfernung von fünf bis sechs Metern gemäht (schriftliche Mitteilung von Herrn Hahn, Regierungspräsidium Straßenbetrieb und Verkehrstechnik).





Abbildung 12: Probestelle für die Entnahme von Pflanzenmaterial an der BAB 5 (siehe Abbildung 8). Blick entlang des Hambrücker-Weiherer-Richtwegs nach Nordwesten zur Fahrbahn der BAB 5. Lage bei 49°11'11,75" nördlicher Breite und 8°35'06,62" östlicher Länge

#### 2.2.4.2 Probenahme

Die Proben wurden in den Jahren 2005 und 2006 jeweils im Frühsommer (Juni) gesammelt, die Entfernungen zur Fahrbahn entsprachen dabei denen der Bodenproben.

Für die Probenahme wurden von beiden Pflanzenarten jeweils frische, intakte Blätter gesammelt. Im Labor wurden diese zunächst von groben Verschmutzungen gereinigt und anschließend mit deionisiertem Wasser und bidestilliertem Wasser gründlichst abgespült, um Verunreinigungen auf den Blattoberflächen zu entfernen. Anschließend wurden die Proben bei 70 °C für sechs Tage im Wärmeschrank getrocknet und fein zermahlen. Dieses Pulver wurde bis zur weiteren Verwendung in Probenbechern bei Zimmertemperatur gelagert. Die Probenmenge betrug je nach Stelle 3 – 30 g Trockengewicht pro Art, abhängig von der Bewuchsdichte.

Auch nahe der Referenzstelle wurden Pflanzen gesammelt. Diese wuchsen nicht direkt in der Referenzstelle, da auch hier ein Kiefern/Buchen-Mischwald

vorherrschte, daher wurden sie entlang des geteerten Weges gesammelt (siehe Abbildung 9). Die weitere Probenaufbereitung erfolgte wie bei der BAB 5 beschrieben.

#### **Verwendete Geräte und Materialien:**

- Wärmeschrank (Heraeus T5050, Heraeus, Hanau)
- Polypropylen-Probenbecher, 30 ml (Sarstedt, Nümbrecht)

### **2.2.5. Tiere**

Um eine mögliche Weitergabe bzw. Anreicherung der Metalle bei verschiedenen Tiergruppen über die Nahrungskette zu untersuchen, wurden neben Boden- und Pflanzenproben auch Tiere gesammelt. Zu diesem Zweck wurden Rotregenwürmer (*Lumbricus rubellus*) und Gelbhalsmäuse (*Apodemus flavicollis*) gewählt, da beide weit verbreitet und häufig sind, sie leicht gefangen werden können und besonders bei Würmern handelt es sich um etablierte Tiere für solche Untersuchungen. Da sie in direktem Kontakt mit dem Substrat leben, dieses sogar aufnehmen und sich zumindest teilweise von Pflanzen bzw. deren Zersetzungsprodukten ernähren, eignen sich Regenwürmer sehr gut für solche Untersuchungen. Mäuse wurden als höher in der Nahrungskette stehende Organismen ausgewählt. An ihnen wurde untersucht, ob und in welchem Maße die PGE in der Nahrungskette weitergegeben werden.

#### **2.2.5.1 Regenwürmer**

##### **2.2.5.1.1. Probestellen**

Der Fang der Regenwürmer erfolgte an den bereits in Kapitel 2.2.2.1 für die Entnahme der Bodenproben beschriebenen Stellen an der BAB 5 entlang des Transsektivs (siehe Abbildung 8).

##### **2.2.5.1.2. Probenahme**

Die Regenwürmer wurden an den gleichen Beprobungsstellen gefangen, an denen auch die Bodenproben entnommen wurden. Hierzu diente ein Elektrofänggerät, welches nach dem Prinzip der Thielemannschen Oktettmethode funktioniert

(Thielemann 1986). Teilweise wurden jedoch auch mit einem Spaten nach den Würmern gegraben.

Zunächst wurde die obere Laubstreuerschicht entfernt bzw. die krautigen Pflanzen gekürzt, um eine gute Sicht auf die Bodenoberfläche zu haben. Dann wurde der zum Elektrofängergerät gehörende Ring auf den Boden gelegt und im Abstand von ca. 20 cm die acht Elektroden ringförmig und möglichst gleich tief in den Boden gesteckt.

Der Fang erfolgte wie bei Thielemann (1986) beschrieben. Zwischen den Elektroden wird im Boden durch Anlegen einer Spannung ein elektrisches Feld aufgebaut, durch welches die Tiere zum Verlassen des Bodens angeregt wurden. Die Würmer wurden zum Entkoten in eine Plastik-Petrischale überführt die mit einem mit bidestilliertem Wasser angefeuchteten Tuch ausgelegt war. Anschließend wurden diese zwei Tage im Kühlschrank bei 10° C aufbewahrt, wobei das Tuch täglich erneuert wurde. Abschließend wurden die Würmer in Probenbecher gegeben und zum schnellen Abtöten bei -21 °C eingefroren. Am darauf folgenden Tag wurden sie nochmals aufgetaut und die Länge und die Masse jeden Wurmes einzeln vermessen. Überschüssiges Wasser wurde nun entfernt und die Würmer wieder bei -21 °C eingefroren. Anschließend wurden sie gefriergetrocknet und bis zur weiteren Verwendung bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Fang und Weiterbehandlung der Tiere an der Referenzstelle erfolgten identisch zur eben beschriebenen Weise.

#### **Verwendete Geräte und Materialien:**

- Regenwurm-Elektrofängergerät (Deka 4000, Deka Gerätebau e.K., Marsberg)
- Polypropylen-Petrischalen (VWR, Darmstadt)
- 30 ml Polypropylen-Probenbecher (Sarstedt, Nümbrecht)
- Gefriertrocknungsanlage (Keto Power Dry LL3000, Thermo Electron Corporation, Langenselbold)

### **2.2.5.2 Mäuse**

#### **2.2.5.2.1. Probestellen**

Beim Fang der Gelbhalsmäuse wurden wie auch bei den Würmern und den Bodenproben die gleichen Entnahmestellen eingesetzt (vgl. Kapitel 2.2.2.1, Abbildung 8). Es wurden Mäuse in 0,1 m; 10 m, 50 m und 100 m von der Fahrbahn gefangen.

#### 2.2.5.2.2. Probenahme

Zum Fang der Mäuse wurden Totschlagfallen verwendet, die täglich kontrolliert wurden. Die Mäuse wurden bis zur Sektion bei -21 °C tiefgefroren aufbewahrt. Unmittelbar vor der Sektion wurden die Mäuse vermessen (Körperlänge), gewogen und das Geschlecht bestimmt. Das eingesetzte Sezierbesteck wurde vor der Benutzung mit einer Natrium-EDTA-Lösung gespült, um anhaftende Metallionen zu entfernen. Den Mäusen wurden die Leber, die Nieren und Muskelfleisch von den Hinterbeinen entnommen und in 2 ml Schraubdeckelröhrchen bei -21 °C aufbewahrt.

##### **Verwendete Geräte und Materialien:**

- Totschlagfallen
- Schraubdeckelröhrchen (Sarstedt, Nümbrecht)

##### **Verwendete Chemikalien:**

- 1 %-ige Na-EDTA-Lösung (Roth, Karlsruhe)

## 2.3 Cytotoxizitätsversuche mit Darmepithelzellen

Um die in den analysierten Freilandproben gefundenen PGE-Gehalte auf ihr toxisches Potential einschätzen zu können, wurden Versuche an menschlichen Darmepithelzellen durchgeführt. Hierbei wurden die Effekte der PGE im Vergleich zu den bereits als toxisch bekannten Metallen Cd und Pb untersucht. Auch das als KFZ-bürtig bekannte Metall Sb, sowie die beiden essentiellen Metalle Cu und Zn wurden bei den Versuchen mit einbezogen. Cr wurde als ebenfalls sehr toxisches Element und bekannter Inducer für Reaktive Sauerstoffspezies mitgeführt. Hierdurch standen einige der schädlichsten Schwermetalle als Vergleichsionen zur Verfügung, um die toxischen Eigenschaften der PGE beurteilen zu können. Pd wurde in den Zellversuchen ebenfalls mit eingebunden, um auf diesem Wege bereits alle Kfz-relevanten Platinmetalle einschätzen zu können.

Da bei Exposition mit diesen Metallkationen auch immer verschiedene Anionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) mit eingebracht wurden, erfolgte mit den entsprechenden Natriumsalzen dieser Anionen ebenfalls eine Kontrollexposition. Dadurch konnten mögliche Effekte die durch diese Anionen ausgelöst werden, quantifiziert werden.



### 2.3.1. Zellkultur

Für die Untersuchungen kam die menschliche Darmepithelzelllinie HT29 zum Einsatz. Es handelt sich hierbei um einen adhärenenten Zelltyp.

#### 2.3.1.1 Kultur der Zellen

Die Kultur der Zellen erfolgte mit Minimum Essential Medium unter Zusatz von je 1 % Pentamycin und Streptomycin, um unerwünschtes Bakterienwachstum zu verhindern. Zusätzlich enthielt das Kulturmedium 10 % fetales Kälberserum als Nährstofflieferant. Die Zellkultur erfolgte wie bei Schmid (2003) beschrieben. Da es sich um einen adhärenenten Zelltyp handelt, wurden die Kulturflaschen zunächst mit Coatinglösung vorbehandelt, um den Zellen ein Anhaften am Flaschenboden zu ermöglichen. Hatten die Zellen nach einer Woche Kultur den Boden der Kulturflasche mit einer einlagigen Zellschicht (confluent) bewachsen, wurden sie geerntet und neu angesetzt. Hierbei wurden die Zellen vom Flaschenboden abgelöst, gezählt und neu ausgesät. Überschüssige Zellen wurden für die Versuche eingesetzt.

#### Verwendete Geräte und Materialien:

- Sterilbank LaminAir (Heraeus, Hanau)
- Brutschrank (CO<sub>2</sub> Auto Zero, Heraeus, Hanau)
- Kulturflaschen (T-75) (Nunc GmbH, Wiesbaden)
- Zellzahlzähler CASY 1 Cell Counter (Schärfe System, Reutlingen)
- Digifuge (Heraeus, Hanau)
- Zentrifugenröhrchen (Nunc GmbH, Wiesbaden)

#### Verwendete Chemikalien:

- Phosphate Buffered Saline ohne Calcium und Magnesium (PBS (-Ca/Mg)): Aus einer zehnfach konzentrierten Stammlösung (Gibco, Eggenstein) wurden 100 ml mit 900 ml deionisiertem Wasser aufgefüllt
- Coating-Lösung: 30 µl Coating-Konzentrat wurden mit 970 µl PBS(-Ca/Mg) aufgefüllt
- Dulbeccos Minimal Essential Medium ohne Pyruvat, mit viel Glucose (Invitrogen GmbH, Karlsruhe)
- Pentamycin/Streptomycin Stammlösung 100- fach (Invitrogen GmbH, Karlsruhe)
- Fetales Kälberserum (PAA Laboratories, Cölbe)
- Casyton (Schärfe System, Reutlingen)
- Trypsinlösung (Alexis, Grünberg)

## 2.3.2. Test auf Zellvitalität

### 2.3.2.1 Grundlagen

Mögliche letale Effekte der Metalle auf die menschlichen Darmepithelzellen wurden mit einem kolorimetrischen Assay zur Bestimmung der Zellvitalität untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurde hierfür der MTT-Test eingesetzt, welcher die Aktivität einer mitochondrialen Dehydrogenase abbildet. Das namensgebende gelbliche Tetrazoliumsalz MTT (3-[4,5-Dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyl-Tetrazoliumbromid) wird nur von lebenden Zellen aufgenommen. In den Mitochondrien wird das Salz durch eine irreversible Reaktion von succinatabhängigen Dehydrogenasen unter Verwendung von NADH zu blauvioletten Formazankristallen reduziert (siehe Abbildung 13). Um die Menge des gebildeten Formazans quantifizieren zu können, werden die Zellen mit einer Sodium-Dodecyl-Sulfat-Lösung (SDS) lysiert und das Formazan gelöst. Anschließend wurde die Lichtabsorption des Formazans bei 550 nm im Photometer bestimmt. Da die Umwandlung nur in lebenden Zellen mit intakten mitochondrialen Funktionen stattfindet, ist die Höhe der gemessenen Absorption direkt zum Anteil lebender Zellen proportional.

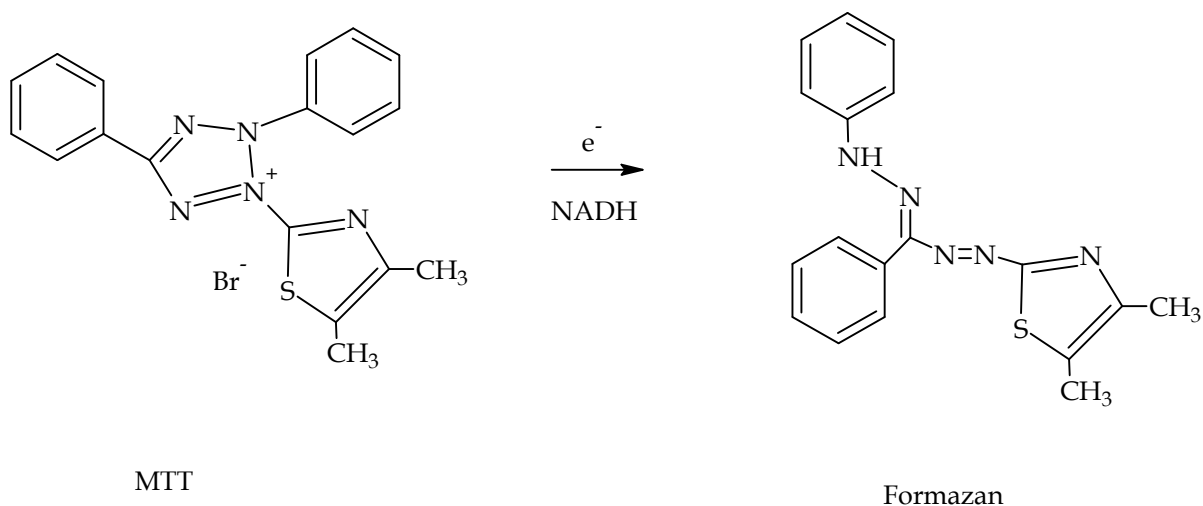


Abbildung 13: Reduktion von 3-[4,5-Dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyl-Tetrazoliumbromid zu Formazan

### 2.3.2.2 Durchführung

Die Durchführung des Tests erfolgte in Anlehnung an das bei Schmid et al. (2007) beschriebene Verfahren. Je 50.000 Zellen pro Vertiefung (Well) wurden in 96-Well Platten mit den vorbereiteten Metalllösungen für 24 Stunden exponiert. Die Expositionslösungen wurden dabei jeweils frisch aus Stammlösungen angesetzt, deren Konzentration 10 mmol betrug. Diese wurden durch Auflösen einer entsprechenden Menge des jeweiligen Metallsalzes in 50 ml bidestilliertem Wasser hergestellt. Als Expositionskonzentrationen wurden Lösungen folgender Konzentrationen eingesetzt: 0; 0,001; 0,005; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2,5 mmol/L. Die Expositionslösungen wurden durch entsprechendes Verdünnen der Stammlösungen mit Kulturmedium hergestellt.

Anschließend wurden die Metalllösungen durch MTT-Lösung ersetzt und weitere zwei Stunden exponiert. Nach zwei Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe von SDS-Lösung gestoppt, die Zellen lysiert und die Formazankristalle über Nacht in Lösung gebracht. Am nächsten Tag wurde die Extinktion der Wells in einem Spektrometer ausgelesen und gespeichert. Die Auswertung erfolgte nach folgender Formel:

$$\%V = \frac{E_E - E_B}{E_N - E_B} \times 100$$

% V : Vitalität der exponierten Zellen in % der Kontrolle

E<sub>E</sub>: Extinktion der mit einem Metall exponierten Zellen

E<sub>B</sub>: Extinktion der MTT-Lösung ohne Zellen und ohne Metall (Reagenzienblindwert)

E<sub>N</sub>: Extinktion der nicht exponierten Zellen (Kontrolle)

Nachdem die Datenpunkte der Vitalität in ein Koordinatensystem gegen die eingesetzten Konzentrationen aufgetragen wurden, wurde die Konzentration ermittelt, bei der im Versuchszeitraum (24 h) 50 % der Zellen abstarben (Lethal Concentration 50 %, LC<sub>50</sub>), sowie die niedrigste Konzentration, bei der ein Effekt zu beobachten war (Lowest observed effect concentration, LOEC).

**Verwendete Geräte und Materialien:**

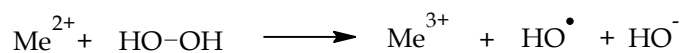
- Sterilbank LaminAir (Heraeus, Hanau)
- Brutschrank CO<sub>2</sub> Auto Zero (Heraeus, Hanau)
- Spektrometer: Versa Max Tunable Microplate Reader; Molecular Devices, Ismaning, München
- Metallsalze: PtCl<sub>4</sub>, PdSO<sub>4</sub> \* 2 H<sub>2</sub>O, RhCl<sub>3</sub> \* 3 H<sub>2</sub>O, CdCl<sub>2</sub> \* H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub> \* 5 H<sub>2</sub>O; CrO<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Sb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaCH<sub>3</sub>COO, alle VWR, Darmstadt

**Verwendete Chemikalien:**

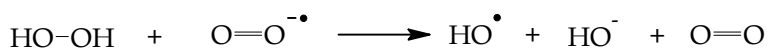
- Phosphate Buffered Saline ohne Calcium und Magnesium (PBS (-Ca/Mg)): Aus einer zehnfach konzentrierten Stammlösung (Gibco, Eggenstein) wurden 100 ml mit 900 ml deionisiertem Wasser aufgefüllt
- Dulbeccos Minimal Essential Medium ohne Pyruvat, mit viel Glucose (Invitrogen GmbH, Karlsruhe)
- MTT-Stammlösung: 200 mg MTT (Sigma, Seelze) in 40 ml PBS (-Ca/Mg)
- MTT in Medium: 2 ml MTT-Stammlösung und 20 ml Kulturmedium
- 20 %- ige SDS-Lösung: 20 g SDS (VWR, Darmstadt) in 80 ml 0,02 M Salzsäure lösen

**2.3.3. Test auf Reaktive Sauerstoffspezies****2.3.3.1 Grundlagen**

Eine Möglichkeit wie Metallionen Zellfunktionen schädigen können, sind reaktive Sauerstoffspezies (ROS). Dabei handelt es sich um verschiedene Moleküle wie z.B. Superoxidanion-Radikale (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) oder Hydroxylradikale (OH<sup>•</sup>). Diese sind für eine Vielzahl von Zellschädigungen verantwortlich, wie die Oxidation von DNA, Proteinen, Membranen und einer ganzen Reihe weiterer wichtiger Zellbestandteile (z.B. Harris & Shi 2003; Lu et al. 2005). Die ROS entstehen in der Zelle über so genannte Fenton- bzw. Haber-Weiss-Reaktionen (siehe Abbildung 14).



Fenton-Reaktion



Haber-Weiss-Reaktion

Abbildung 14: Fenton- bzw. Haber-Weiss-Reaktion zur Bildung reaktiver Sauerstoffspezies

Die Oxidation von H<sub>2</sub>DCF-DA (2',7'-dichlorodihydrofluorescein-diacetat) zu DCF (2',7'-dichloro-fluorescein) durch ROS ist ein Indikator für oxidativen Stress. Zu den Spezies die H<sub>2</sub>DCF oxidieren gehören Peroxidase/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, -OH, -O<sub>2</sub>R, -OR, HOCl und ONOO-, nicht jedoch O<sup>2-</sup> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Halliwell & Gutteridge 1999). Beim ROS-Test wird die Menge der durch eine Substanz induzierten Reaktiven Sauerstoffspezies in den Zellen gemessen. Sie dienen als ein Anhaltspunkt für das Schädigungspotential einer Substanz.

### 2.3.3.2 Durchführung

Die Durchführung des ROS-Tests erfolgte nach Vorlage von Schmid et al. (2007). Ebenso wie beim MTT-Test wurden für den DCF-Test zunächst 50.000 Zellen je Well in 96-Well Platten einbracht. Vor dem Test wurden die Zellen mit H<sub>2</sub>DCF-DA-Lösung exponiert, nach 40 min wurde die H<sub>2</sub>DCF-DA-Lösung schnellstmöglich durch die vorbereiteten Metalllösungen ersetzt. Die Expositionslösungen wurden analog der oben beschriebenen Vorgehensweise (siehe 2.3.2.2) aus denselben Stammlösungen hergestellt, wobei hier zum Verdünnen HBSS statt Kulturmedium eingesetzt wurde. Sofort danach wurde die Fluoreszenz in den Wells mit den in Tabelle 2.13 aufgeführten Parametern gemessen. Anschließend wurden die Platten im Brutschrank aufbewahrt. Die Messungen wurden nach 5 min und danach alle 15 min für zwei Stunden wiederholt.

Tabelle 2.13: Messparameter für die Fluoreszenzmessung

Parameter	Einstellung
Anregung (nm)	485
Emission (nm)	530
Messort	Boden
Sensitivität	70
Schütteln (s)	3
Intensität	1

Die Auswertung erfolgte, indem zunächst von den gemessenen Fluoreszenzwerten der exponierten Zellen die Werte der Kontrolle (ohne Zellen und H<sub>2</sub>DCF-DA) abgezogen wurden. Mit den daraus resultierenden Werten für eine Metallkonzentration und den Zeitpunkten der Messungen, wurde die zeitliche Steigung der Fluoreszenz für jede getestete Metallkonzentration ermittelt. Anschließend wurde die zeitliche Steigung jeder getesteten Metallkonzentration

durch die zeitliche Steigung der Kontrolle (nur Zellen, keine Exposition) geteilt. Die Datenpunkte wurden in einem Koordinatensystem gegen die eingesetzten Expositionskonzentrationen aufgetragen. Anschließend wurde die LOEC ermittelt.

Um den Anstieg der ROS-Menge im Vergleich zur Kontrolle zu quantifizieren, wurde ein Anstiegsfaktor (AsF) nach folgender Formel berechnet:

$$AsF = \frac{ROS_E}{ROS_K}$$

AsF: Anstiegsfaktor

ROS<sub>E</sub> : ROS-Anstieg der mit Metallionen exponierten Zellen

ROS<sub>K</sub> : ROS-Anstieg der Kontrolle (Zellen ohne Exposition)

#### Verwendete Geräte und Materialien:

- Sterilbank Lamin Air (Heraeus, Hanau)
- Brutschrank (CO<sub>2</sub> Auto Zero, Heraeus, Hanau)
- Fluoreszenzreader FL 600 Fluorescence Plate Reader; Bio-Tek Instruments, Bad Friedrichshall

#### Verwendete Chemikalien:

- Hanks Balanced Salt Solution (HBSS): Aus einer zehnfach konzentrierten Stammlösung (Gibco, Eggenstein) wurden 100 ml mit 900 ml deionisiertem Wasser aufgefüllt
- H<sub>2</sub>DCF-DA Stammlösung: 25 mg H<sub>2</sub>DCF-DA (Molecular Probes, Göttingen) in 10 ml reinem Ethanol gelöst
- H<sub>2</sub>DCF-DA in HBSS: 100 µl H<sub>2</sub>DCF-DA Stammlösung in 9,9 ml HBSS lösen
- Metallsalze: PtCl<sub>4</sub>, PdSO<sub>4</sub> \* 2 H<sub>2</sub>O, RhCl<sub>3</sub> \* 3 H<sub>2</sub>O, CdCl<sub>2</sub> \* H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub> \* 5 H<sub>2</sub>O; CrO<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Sb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaCH<sub>3</sub>COO alle VWR, Darmstadt

## 2.4 Auswertung der Ergebnisse

### 2.4.1. Anthropogener Faktor

Der anthropogene Faktor (anF), der für die untersuchten Matrices errechnet wurde zeigt die menschengemachte Erhöhung der Metallkonzentrationen an den Probestellen im Vergleich zur Referenzstelle bzw. der fahrbahnfernsten Entnahmestelle. Es wurde jeweils der maximale anthropogene Faktor nach folgender Formel berechnet:

$$anF = \frac{c_{\max.}}{c_{Ref.}}$$

$c_{\max.}$ : maximale Metallkonzentration einer Matrix an einer Probestelle

$c_{Ref.}$ : Metallkonzentration der Matrix an der Referenzstelle oder fahrbahnfernsten Entnahmestelle

## 2.4.2. Anreicherungsfaktoren

Zur Beurteilung des Anreicherungsvermögens der Organismen für die verschiedenen Metalle, wurden die Metallgehalte in den Geweben auf die Konzentrationen in der Umwelt bezogen. Der Anreicherungsfaktor (AF) errechnet sich daraus wie folgt:

$$AF = \frac{c_{\text{Organismus}}}{c_{\text{Umwelt}}}$$

$c_{\text{Organismus}}$ : mittlere Metallkonzentration im Gewebe der Gruppe

$c_{\text{Umwelt}}$ : mittlere Metallkonzentration in der Umwelt

Die Anreicherungsfaktoren wurden für die unterschiedlichen Entnahmestellen separat berechnet.

## 2.4.3. Statistische Auswertungen

Um statistische Aussagen über die Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten im Metallgehalt verschiedener Versuchsgruppen machen zu können, muss zunächst sichergestellt sein, dass die Organismen der verschiedenen Gruppen im Mittel untereinander gleich sind. Deshalb wurden alle gefangenen Tiere auf unterschiedliche Parameter hin untersucht. Dies waren bei den Mäusen die Körperlänge sowie das Gesamtgewicht. Bei den Regenwürmern wurden ebenfalls das Gewicht und die Länge jedes Wurmes gemessen.

Die Beurteilung der Abhängigkeit zweier Messreihen erfolgte durch den Spearmanschen Rang-Korrelationskoeffizienten (Sachs 1992). Hierzu wurde das rechnergestützte Programm Statistica angewendet.

Des Weiteren wurden von allen Messwerten das arithmetische Mittel und die Standardabweichung nach folgenden Formeln berechnet:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$$

$\bar{x}$ : arithmetisches Mittel

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$$

SD: Standardabweichung

n: Anzahl der Messwerte

$x_i$ : einzelner Messwert

Die erhobenen Daten wurden anschließend bei den Gruppen untereinander statistisch untersucht, um eventuelle Abweichungen aufzudecken. Die untersuchten Gruppen von gefangenen Tieren wurden zum Vergleich der Ausgangsbedingungen mit Hilfe des rechnergestützten Programms Statistica unterschiedlichen verteilungsfreien statistischen Testverfahren (Kreyszig 1991; Sachs 1992) unterzogen.

#### Tests für unabhängige Stichproben

Für den Vergleich unabhängiger Stichproben wie z.B. die Längen oder Gewichte der verschiedenen Versuchsgruppen wurden der H-Test (Kruskal-Wallis-Test; für mehr als zwei Stichproben) bzw. der U-Test (Mann & Whitney, für zwei Stichproben) angewendet. Folgende Hypothesen für einen zweiseitigen Test wurden aufgestellt:

$H_0$ : „Die Stichproben sind gleich“

$H_1$ : „Die Stichproben sind nicht gleich“

Für den paarweisen U-Test wurden folgende Hypothesen im einseitigen Test geprüft:

$H_0$ : Stichprobe 1 = Stichprobe 2

$H_1$ : Stichprobe 1 > Stichprobe 2

Als Signifikanzniveau wurde  $p = 0,05$  gewählt.

#### Tests für verbundene Stichproben

Um verbundene Stichproben handelt es sich z.B. dann, wenn die Konzentrationen verschiedener Elemente innerhalb einer Versuchsgruppe oder auch die Gehalte eines Elements in unterschiedlichen Geweben einer Versuchsgruppe (z.B. Mäuseorgane) miteinander verglichen werden. Um zwei Stichproben zu vergleichen, kam der Wilcoxon matched pairs Test zum Einsatz. Der Vergleich mehrerer abhängiger Stichproben wurde mit der Rangvarianzanalyse nach Friedman durchgeführt. Die Hypothesen wurden entsprechend der Tests für unabhängige Stichproben formuliert.



## 3 Ergebnisse

### 3.1 Analytik

#### 3.1.1. Validierung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Probenmatrices auf ihre Metallgehalte untersucht. Hierfür kamen unterschiedliche Aufschluss- und Detektionsverfahren zum Einsatz. Um diese auf ihre Richtigkeit zu überprüfen, wurden sie mit Referenzmaterialien, Intermethodenvergleichen und Dotierungsversuchen getestet.

##### 3.1.1.1 Straßenstaub/Boden

Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, wurde die Validierung der Verbundmethoden für die Metallanalytik mit zertifizierten Referenzmaterialien durchgeführt. Hierbei wurden Wiederfindung (WDF), Nachweisgrenze (NWG) und Präzision bestimmt. Diese sind in Tabelle 3.1 für die verschiedenen Metalle in Boden aufgeführt. Dabei kam für die PGE das Verbundverfahren aus Hochdruckaufschluss und ACSV, bei den unedlen Metallen der Königswasseraufschluss nach EN-13346 und die ICP-MS zum Einsatz.

Tabelle 3.1: Eingesetzte Referenzmaterialien für Boden/Straßenstaub, zertifizierte und gemessene Werte ( $n = 3$ ,  $\bar{x} \pm SD$ ), Wiederfindung, Nachweisgrenze (Pt: Leerwertmethode, bezogen auf 0,3 g Trockensubstanz,  $n = 108$ ; Rh: Kalibriergeradenmethode, bezogen auf 0,3 g Trockensubstanz,  $n = 10$ ; Unedle Metalle: Leerwertmethode, bezogen auf 3 g Trockensubstanz,  $n = 12$ ) und Präzision für die Verbundverfahren HPA/ACSV (PGE) und KW/ICP-MS (unedle Metalle)

Metall	Referenzmaterial	Referenzwert [ $\mu\text{g/g}$ ]	Messwert [ $\mu\text{g/g}$ ]	WDF	NWG [ $\mu\text{g/g}$ ]	Präzision [%]
Pt					0,00005	15-18
Rh					0,00003	13-22
Cd	GBW07405 (GSS5)	0,45	$0,4 \pm 0,2$	84%	0,04	
Cu	GBW07405 (GSS5)	144	$156 \pm 72$	109%	0,92	
Mo	GBW07405 (GSS5)	4,6	$3,9 \pm 1,1$	84%	0,14	
Pb	GBW07405 (GSS5)	552	$606 \pm 201$	110%	0,43	
Sb	GBW07405 (GSS5)	35,4	$32,8 \pm 11,3$	84%	0,14	
Zn	GBW07405 (GSS5)	494	$348 \pm 96$	70%	6,18	

Alle untersuchten unedlen Metalle sind im Referenzmaterial zertifiziert. Wie aus Tabelle 3.1 hervorgeht, geben die mit dem Verbundverfahren Königswasseraufschluss/ICP-MS ermittelten Werte gut diese zertifizierten Werte wieder. Die Wiederfindungen liegen dabei zwischen 70 und 110 %; die beste Wiederfindung konnte mit 109 % bei Cu erreicht werden, die schlechteste mit 70 % bei Zn. Die Nachweisgrenzen waren bei Pt bzw. Rh mit 0,00005 bzw. 0,00003 µg/g am niedrigsten, die höchste NWG wies Zn mit 6,18 µg/g auf und nahmen in folgender Reihenfolge zu:

$$\text{Rh} < \text{Pt} < \text{Cd} < \text{Mo} = \text{Sb} < \text{Pb} < \text{Cu} < \text{Zn}$$

Die Präzisionen für Pt und Rh unterschieden sich leicht je nach eingesetztem Material (Boden bzw. Wurmgewebe), bei den unedlen Metallen lagen nur Dreifachmessungen vor.

### 3.1.1.2 Pflanzenmaterial

Auch die Analytik des Pflanzenmaterials wurde analog der Boden/Straßenstaubproben mit geeignetem Referenzmaterial überprüft. In Tabelle 3.2 sind wiederum die eingesetzten Referenzmaterialien, die Wiederfindungen, Nachweisgrenzen und die Präzision für die unedlen Metalle im pflanzlichen Referenzmaterial dargestellt. Alle untersuchten unedlen Metalle waren in dem Referenzmaterial zertifiziert.

Tabelle 3.2: Zertifizierte und gemessenen Werte ( $n = 3$ ,  $\bar{x} \pm \text{SD}$ ), Wiederfindung, Nachweisgrenze (Leerwertmethode, bezogen auf 0,3 g Trockensubstanz,  $n = 25$ ) und Präzision ( $n = 10$ ) für das Verbundverfahren Mikrowellenaufschluss/ICP-MS des Referenzmaterials ICHTJ-cta-OTL-1 (Tabakblätter) für Pflanzen

Metall	Referenzwert [µg/g]	Messwert [µg/g]	WDF	NWG [µg/g]	Präzision [%]
Cd	1,12 ± 0,12	1,12 ± 0,05	100%	0,04	5
Cu	14,1 ± 0,56	14,9 ± 0,45	105%	0,51	3
Mo	0,26	0,29 ± 0,06	113%	0,14	19
Pb	4,91 ± 0,79	4,14 ± 0,21	84%	0,54	5
Sb	0,075	< NWG	-	0,24	-
Zn	49,9 ± 2,5	40,8 ± 2,6	82%	10,14	6

Die im Referenzmaterial gemessenen Werte stimmen bei allen Metallen gut mit den zertifizierten Metallen überein, woraus sich Wiederfindungen zwischen 82 und 113 % ergeben. Die beste Wiederfindung wurde mit 100 % bei Cd erreicht, die

schlechteste mit 82 % wiederum bei Zn. Eine Ausnahme bildet Sb, von dem nur ca. die Hälfte des zertifizierten Werts gemessen wurde, wobei jedoch der zertifizierte Wert deutlich unterhalb der Nachweisgrenze für dieses Metall im gegebenen Verbundverfahren liegt. Die Präzision dieses Verbundverfahrens lag je nach Metall zwischen 3 und 19 %. Die Nachweisgrenzen reichten von 0,04 µg/g bei Cd bis 10,14 µg/g wiederum bei Zn und nahmen in folgender Reihe zu:

$$\text{Cd} < \text{Mo} < \text{Sb} < \text{Cu} < \text{Pb} < \text{Zn}$$

Da für die PGE kein pflanzliches Referenzmaterial existiert, wurden Dotierungsversuche mit Grünkohlproben durchgeführt (Kapitel 2.1.3.3), um eventuelle Verluste während des Probenaufschlusses überprüfen zu können. Für beide PGE wurden sehr gute Wiederfindungen von 116 % bzw. 105 % für Pt bzw. Rh erreicht (siehe Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Prozentuale Wiederfindung nach Zugabe von Pt und Rh vor und nach dem Hochdruckaufschluss bei Dotierungsversuchen (0; 30 und 100 pg Pt bzw. Rh) mit Grünkohlproben

Metall	Wiederfindung
Pt	116%
Rh	105%

Stellvertretend für die unedlen Metalle wurde mit den beiden Elementen Cd und Pb ein Intermethodenvergleich der Detektionsmethoden ET-AAS und ICP-MS nach Mikrowellenaufschluss durchgeführt (siehe Kapitel 2.1.3.4). Hierbei kamen für beide Verfahren jeweils die gleichen Aufschlusslösungen jedes Materials zum Einsatz. In Tabelle 3.4 sind die eingesetzten Materialien, die ermittelten Messergebnisse sowie die prozentualen Übereinstimmungen der beiden Detektionsmethoden dargestellt.

Tabelle 3.4: Ergebnisse des Detektionsmethodenvergleichs zwischen ET-AAS und ICP-MS an verschiedenen Wegerichproben (n = 3) mit den bei beiden Detektionsverfahren gemessenen Werten und der prozentualen Übereinstimmung der gemessenen Werte

Probe	Metall	ET-AAS [µg/g]	ICP-MS [µg/g]	ICP-MS/ET-AAS
1	Pb	0,60	0,65	108%
2		0,67	0,70	104%
3		0,84	0,90	107%
$\bar{x}$		0,70	0,75	106%
1	Cd	0,43	0,42	98%
2		0,33	0,33	100%
3		0,59	0,56	95%
$\bar{x}$		0,45	0,44	98%

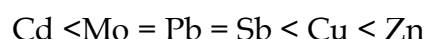
Bei beiden untersuchten Metallen konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Detektionsmethoden gefunden werden. Sie liegt zwischen 95 % und 100 % bei Cd, sowie 98 % und 108 % bei Pb.

### 3.1.1.3 Tierisches Gewebe

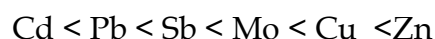
Ebenso wie beim Pflanzenmaterial wurden auch die Verbundverfahren für tierisches Gewebe mit geeigneten Referenzmaterialien überprüft. Hierbei handelte es sich in beiden Fällen um getrocknetes Fisch(muskulatur)gewebe. In Tabelle 3.5 sind die eingesetzten Aufschluss- und Detektionsverfahren, die Wiederfindungen, Nachweisgrenzen und Präzision für die unedlen Metalle in den beiden Referenzmaterialien dargestellt. Das tierische Gewebe wurde teilweise, wie in Abbildung 1, S. 16 dargestellt, mit zwei unterschiedlichen Verfahren aufgeschlossen. Dies waren der Hochdruckaufschluss mit anschließender Detektion mittels ICP-MS für die Mäuseorgane, sowie der Mikrowellenaufschluss, ebenfalls mit anschließender Detektion per ICP-MS für alle anderen organischen Materialien. Mit den Referenzmaterialien wurden diese beiden Aufschlussverfahren und das anschließende Detektionsverfahren untersucht. Dabei kam bei DORM-2 der Hochdruckaufschluß (HPA), bei IAEA-407 der Mikrowellenaufschluss (MW) zum Einsatz. In DORM-2 waren 4 von 6 unedlen Metallen zertifiziert, in IAEA-407 5 von 6.

Wie aus Tabelle 3.5 hervorgeht, stimmen die gemessenen Werte gut mit den zertifizierten überein, wobei die beste Wiederfindung mit 92 % bei Pb gefunden wurde. Auch die gemessenen Werte des Verbundverfahrens Mikrowellenaufschluss/ICP-MS stimmen bei den meisten Metallen noch gut mit den angegebenen Werten überein, sind jedoch etwas schlechter, als bei HPA/ICP-MS. Die beste Wiederfindung liegt dabei mit 74 % bei Cu vor. Zn wurde mit diesem Verfahren nicht in ausreichendem Maße wieder gefunden. Auch Sb wurde nicht detektiert, dabei ist jedoch zu beachten, dass der angegebene Wert wiederum (vgl. Pflanzenmaterial, S. 60) unterhalb der Nachweisgrenze des Verfahrens liegt.

Die Nachweisgrenzen der Metalle beim Verbundverfahren HPA/ICP-MS nehmen in folgender Reihe zu:



Die NWG beim Verbundverfahren MW/ICP-MS nehmen in dieser Reihenfolge zu:



Dabei waren die Nachweisgrenzen bis auf Zn und Cd beim Verbundverfahren HPA/ICP-MS niedriger, allerdings meist nur geringfügig. Aus diesem Grund wurde,

wo möglich, das schnellere Verbundverfahren aus Mikrowellenaufschluss und ICP-MS eingesetzt.

Tabelle 3.5: Aufschluss-/Detektionsverfahren, Referenzwerte, Messwerte, Wiederfindung (WDF), Nachweisgrenze (NWG) (DORM-2 : Leerwertmethode, bezogen auf 1 g Frischgewebe, n = 10; IAEA-407 : Leerwertmethode, bezogen auf 0,1 g Trockensubstanz, n = 12,  $\bar{x} \pm SD$ ) und Präzision (n = 12 bei IAEA407 und 5 bei DORM-2) Metalle bei Einsatz zweier Referenzmaterialien (DORM-2 und IAEA-407) und den Kombinationen HPA/ICP-MS bzw. MW/ICP-MS

Metall	Aufschluss-/ Messverfahren	Referenzwert [ $\mu\text{g/g}$ ]	Messwert [ $\mu\text{g/g}$ ]	WDF	NWG [ $\mu\text{g/g}$ ]	Präzision [%]
Cd	HPA/ICP-MS	$0,043 \pm 0,008$	$0,03 \pm 0,001$	80%	0,004	2
	MW/ICP-MS	$0,189 \pm 0,019$	$0,13 \pm 0,01$	70%	0,003	5
Cu	HPA/ICP-MS	$2,34 \pm 0,16$	$1,67 \pm 0,17$	71%	0,16	10
	MW/ICP-MS	$3,28 \pm 0,4$	$2,42 \pm 0,1$	74%	0,89	5
Mo	HPA/ICP-MS	-	$0,32 \pm 0,11$	-	0,06	33
	MW/ICP-MS	-	$0,03 \pm 0,02$	-	0,23	-
Pb	HPA/ICP-MS	$0,065 \pm 0,007$	$0,06 \pm 0,01$	92%	0,06	12
	MW/ICP-MS	$0,12 \pm 0,06$	< NWG	-	0,13	-
Sb	HPA/ICP-MS	-	$0,04 \pm 0,03$	-	0,06	67
	MW/ICP-MS	$0,011 \pm 0,002$	< NWG		0,15	-
Zn	HPA/ICP-MS	$25,6 \pm 2,3$	$18,7 \pm 1,2$	73%	2,3	7
	MW/ICP-MS	$67,1 \pm 3,8$	$38,8 \pm 1,7$	58%	1,0	4

- nicht zertifiziert

Die Resultate der Validierungsmessungen (Referenzproben, Intermethodenvergleich, Dotierungsversuche) zeigen, dass die eingesetzten Verbundverfahren für die zu untersuchenden Probematerialien und Metalle gut geeignet sind und valide Ergebnisse liefern.

## 3.2 Freilanduntersuchungen

### 3.2.1. Stäube/Bodenproben

#### 3.2.1.1 Luftstaub

Um die Metallbelastung durch Feinstaub zu untersuchen, wurde die PM<sub>10</sub>-Fraktion von drei unterschiedlich belasteten Standorten analysiert. Hierbei wurden sowohl Langzeituntersuchungen über mehrere Tage als auch 24 Stunden-Bestaubungen durchgeführt. In Tabelle 3.6 sind die Daten zu den Luftfilterproben wiedergegeben. In Walferdange wurde keine Dauerbestäubung durchgeführt, weshalb die Werte hier fehlen.

Tabelle 3.6: Daten zu den Luftstaubproben mit Probestelle, Messstart, Dauer der Bestäubung, absolute Masse des gefilterten Staubes und Masse des gefilterten Staubes pro m<sup>3</sup> gefilterter Luft

Probestelle	Start	Bestäubungsdauer	Masse [mg]	Masse [µg/m <sup>3</sup> ]
Esch-sur-Alzette	19.01.06	258 h	22,81	38,6
Esch-sur-Alzette	14.07.06	24 h	1,76	31,8
Walferdange	08.10.06	20 h	1,57	34,0
Beckerich	06.03.06	999 h	38,28	16,7
Beckerich	25.07.06	24 h	1,67	30,2

Die gesammelten Staubmengen sind bei allen Proben, bezogen auf das beprobte Volumen, ähnlich. Einzige Ausnahme hiervon ist die Langzeitbeprobung in Beckerich, bei der, trotz höchster Absolutmasse, die geringste Staubmasse pro gefiltertem Volumen gemessen wurde. In Abbildung 15 und Abbildung 16 werden die einzelnen Metallgehalte in den verschiedenen Luftstaubproben, bezogen auf das gefilterte Luftvolumen grafisch dargestellt.

Die Metallkonzentrationen in den 24-Stunden Bestäubungen sind in sehr vielen Fällen höher als die bei den Dauerbestäubungen festgestellten. Da jedoch von jeder Probestelle nur eine Staubprobe vorliegt, konnten keine statistischen Tests durchgeführt werden, die auf signifikante Unterschiede zwischen den Probestellen hinweisen würden. Die Reihenfolge der Belastungen der einzelnen Probestellen unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Beprobungsart. Bei der Langzeitbeprobung ist Esch-sur-Alzette bei allen Metallen die stärker belastete Stelle.

Ein vollkommen anderes Bild ergibt sich, sieht man sich die Belastungen der 24-Stunden Messungen an. Hier ist Walferdange bei den meisten Metallen am stärksten belastet, gefolgt von Beckerich und Esch-sur-Alzette als am geringsten belastetem Standort. Rh konnte nur in Esch-sur-Alzette bei der Langzeitbeprobung festgestellt werden, alle anderen Werte lagen unterhalb der NWG. Bei Sb war dies sogar bei allen Staubproben der Fall. Die Luftbelastung ist damit am industriellen Standort deutlich höher, als im ländlichen Gebiet.

Die Pt zu Rh-Verhältnisse liegen für die Langzeitbestäubungen bei 9 zu 1 in Esch-sur Alzette. Aufgrund der zu niedrigen Messwerte bei den 24 h-Bestäubungen, konnte dort kein Verhältnis berechnet werden.

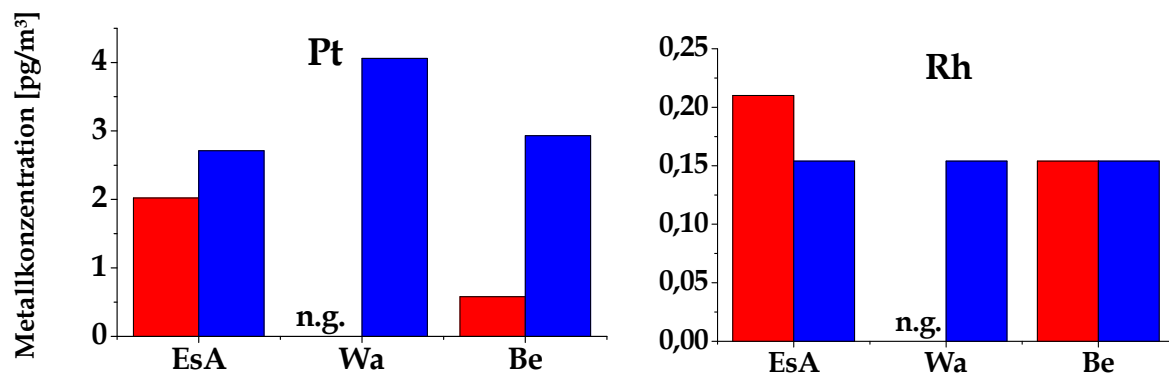


Abbildung 15 : Konzentration von Pt und Rh (n=1) an den Probestellen Esch-sur-Alzette (EsA), Walferdange (Wa) und Beckerich (Be) für die Langzeit- und die 24-Stunden-Bestäubung. Alle Messwerte der 24-Stunden-Bestäubung liegen bei Rh unter der NWG von 0,154 pg/m³

■ Langzeit  
■ 24 Stunden  
 n.g. : nicht gemessen

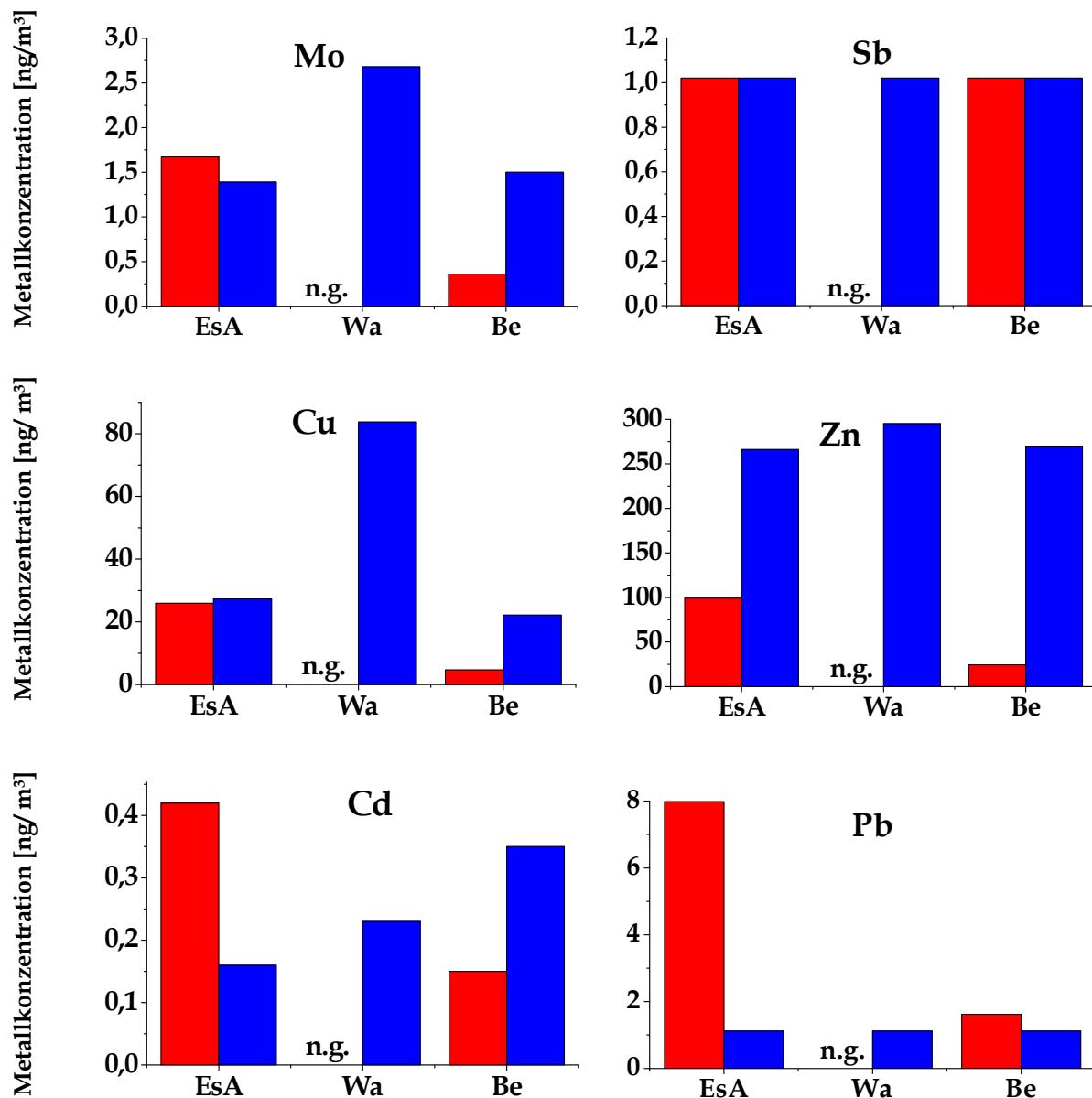


Abbildung 16 : Konzentration von Mo-, Sb-, Cu-, Zn-, Cd- und Pb ( $n=1$ ) an den Probestellen Esch-sur-Alzette (EsA), Walferdange (Wa) und Beckerich (Be) für die Langzeit- und die 24-Stunden-Bestaubung. Alle Messwerte der 24-Stunden-Bestaubung liegen bei Pb unter der NWG von  $1,12 \text{ ng/m}^3$ , bei Sb ist dies bei allen Proben der Fall (NWG  $1,02 \text{ ng/m}^3$ )

■ Langzeit  
■ 24 Stunden  
 n.g. : nicht gemessen

### 3.2.1.2 Straßenstaub/Boden

Neben Luftstaub wurden auch Straßenstaub- und Bodenproben untersucht. Dadurch war feststellbar, wie sich die Metalle aus der Luft in den verschiedenen terrestrischen Matrices ablagern. Diese Untersuchungen wurden in Luxemburg an den gleichen



Probestellen wie bei den Luftstaubbeprobungen durchgeführt. Weitere Untersuchungen wurden in Deutschland an der BAB 5 vorgenommen, um den Ökosystemtransfer zu bestimmen. In Abbildung 17 und Abbildung 18 sind die Konzentrationen der untersuchten Metalle in den Bodenschichten und Straßenstäuben der Luxemburger Probestellen dargestellt. In Abbildung 19 und Abbildung 20 folgen die Metallkonzentrationen der an der BAB 5 in Deutschland entnommenen Bodenproben.

Bei den Boden- und Straßenstaubproben aus Luxemburg lagen die höchsten Konzentrationen fast durchweg im Staub vor, danach folgten die obere und die untere Bodenschicht. Nur für Mo wurden in der unteren Schicht in Esch-sur-Alzette und für Zn in der oberen Schicht in Walferdange die höchsten Werte gemessen.

Die Pt-Konzentration im Staub in Esch-sur-Alzette reichte mit ca. 0,1 µg/g fast an die Gehalte heran, in denen Cadmium im Boden und Staub in Beckerich und Walferdange vorlag. Der Straßenstaub war im Allgemeinen in Esch-sur-Alzette am stärksten mit Schwermetallen belastet, nur Cu und Sb wiesen in Walferdange die höchsten Werte auf. Diese beiden Probestellen wiesen auch bereits bei den Luftstaubproben die höchsten Metallgehalte auf. Signifikante Unterschiede ( $p \leq 0,05$ , Wilcoxon matched pairs test) wurden in Esch-sur-Alzette bei den Pt-Konzentrationen zwischen der oberen Bodenschicht und dem Straßenstaub gefunden, bei Rh zwischen der oberen sowie der unteren Bodenschicht und dem Straßenstaub.

In Esch-sur-Alzette, Walferdange und Beckerich betrugen die Pt zu Rh-Verhältnisse 30, 23 bzw. 10 zu 1. Die Unterschiede sind also deutlich größer, als beim Luftstaub, die Tendenz zu höheren Pt-Werten in Esch-sur-Alzette als in Beckerich ist jedoch die gleiche.

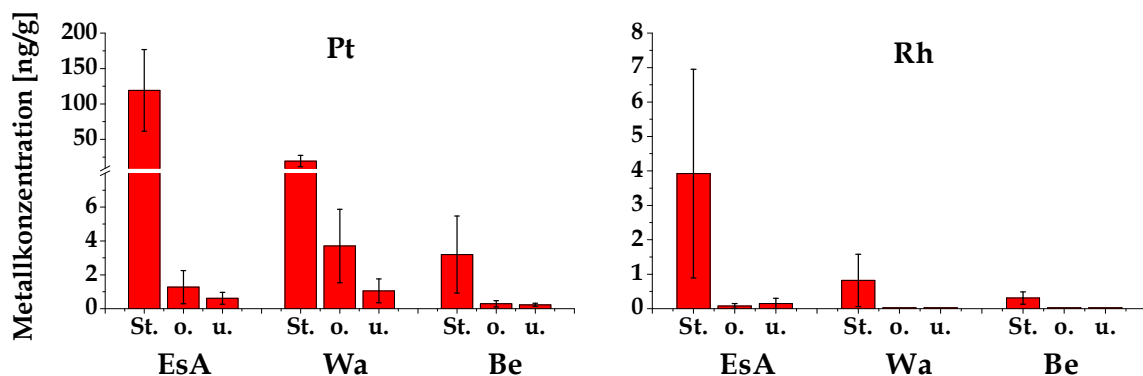


Abbildung 17: Konzentration von Pt und Rh ( $n=6-15$ ,  $\bar{x} \pm SD$ ) an den Probestellen Esch-sur-Alzette (EsA), Walferdange (Wa) und Beckerich (Be) in den Matrices Straßenstaub (St.), obere Bodenschicht 0-10 cm (o.) und untere Bodenschicht 10-30 cm (u.)

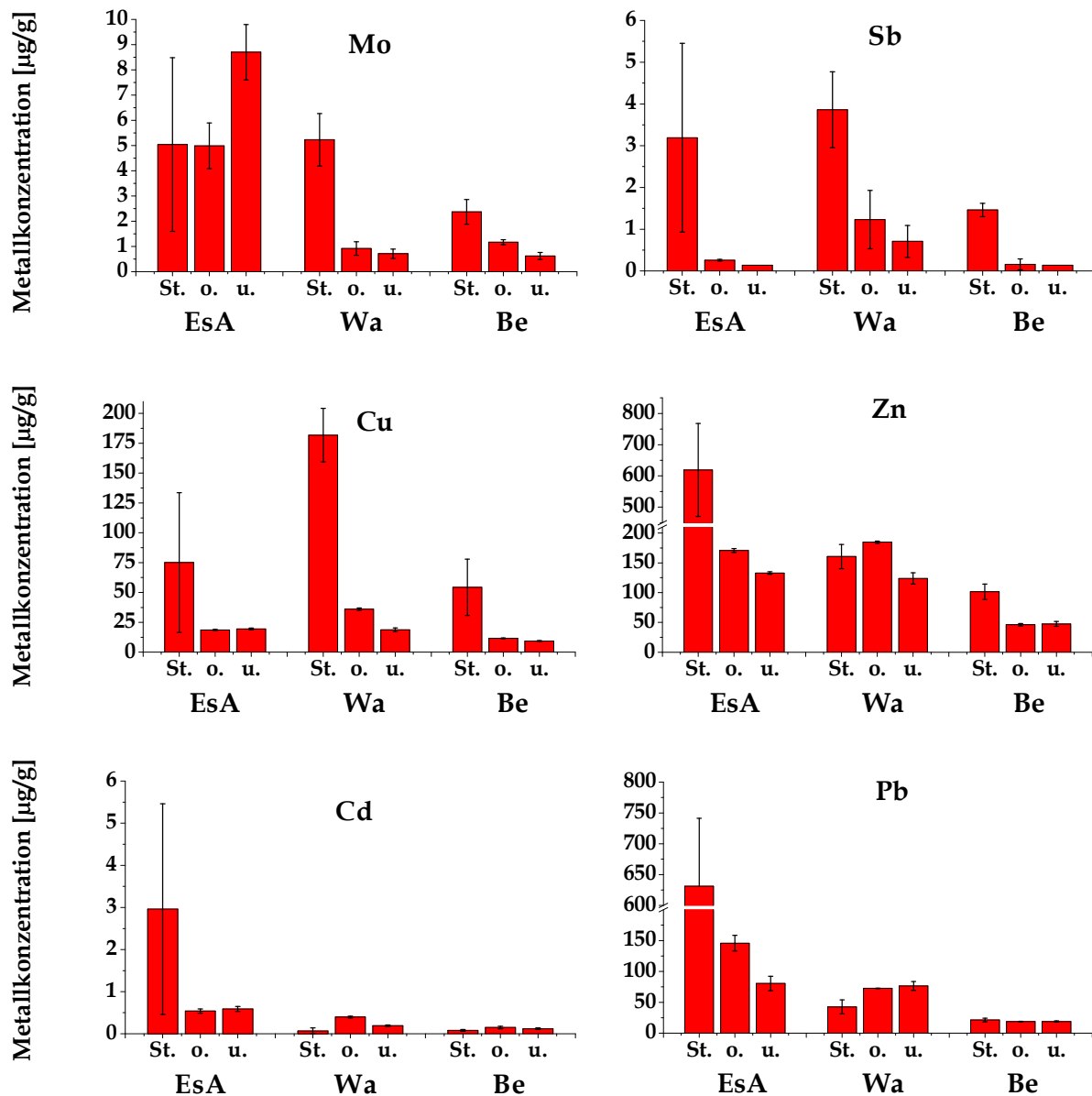


Abbildung 18: Konzentration von Sb, Mo, Cu, Zn, Cd und Pb ( $n=3$ ,  $\bar{x} \pm \text{SD}$ ) an den Probestellen Esch-sur-Alzette (EsA), Walferdange (Wa) und Beckerich (Be) in den Matrices Straßenstaub (St.), obere Bodenschicht 0-10 cm (o.) und untere Bodenschicht 10-30 cm (u.)

In Walferdange gab es bei Pt signifikante Unterschiede zwischen allen Matrices, bei Rh konnten keine Unterschiede festgestellt werden. In Beckerich wurden für beide PGE Unterschiede in den Konzentrationen zwischen der oberen Bodenschicht und dem Straßenstaub festgestellt. Die verschiedenen Metalle liegen also in den unterschiedlichen Matrices in unterschiedlichen Konzentrationen vor. Dabei war allgemein folgende Reihe festzustellen:

Straßenstaub > obere Bodenschicht > untere Bodenschicht

Der weitere Weg der Metalle aus dem Boden in Organismen wurde an der BAB 5 in Deutschland untersucht. Hierzu wurden dort zunächst nochmals Bodenproben untersucht, um den Vergleich mit den bereits erhobenen Luxemburger Daten zu ermöglichen. Die Gehalte von Pt und Rh in Abhängigkeit von der Entfernung von der Fahrbahn und der Bodentiefe sind in Abbildung 19 dargestellt, die der restlichen Metalle in Abbildung 20.

Bei allen untersuchten Metallen nahm die Konzentration mit steigender Entfernung zur Fahrbahn ab, wobei bei der oberen Bodenschicht oft ein stärkerer Abfall festzustellen war als bei der unteren. Hierbei sanken die Werte bis zur Waldgrenze in 10 m Entfernung recht schnell und stark, während sie danach nur noch geringfügig um den Wert der Vergleichsfläche schwankten und oft unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Die absoluten Gehalte waren dabei in der oberen Schicht von 0 bis 10 cm Tiefe tendenziell fast durchweg höher als in der tieferen Schicht von 10 bis 30 cm Tiefe in der gleichen Entfernung. Ab 10 m Entfernung glichen sich die Konzentrationen jedoch an. Die Gehalte von Pb, einem ehemals hauptsächlich vom Fahrzeugverkehr in die Umwelt eingebrachten Schwermetall, waren in den beiden Tiefenschichten bei allen Entfernungen ähnlich hoch. Dies weist auf einen fehlenden Neueintrag dieses Metalls hin. Auch bei den Luxemburger Bodenproben ist diese Entwicklung bereits zu erkennen.

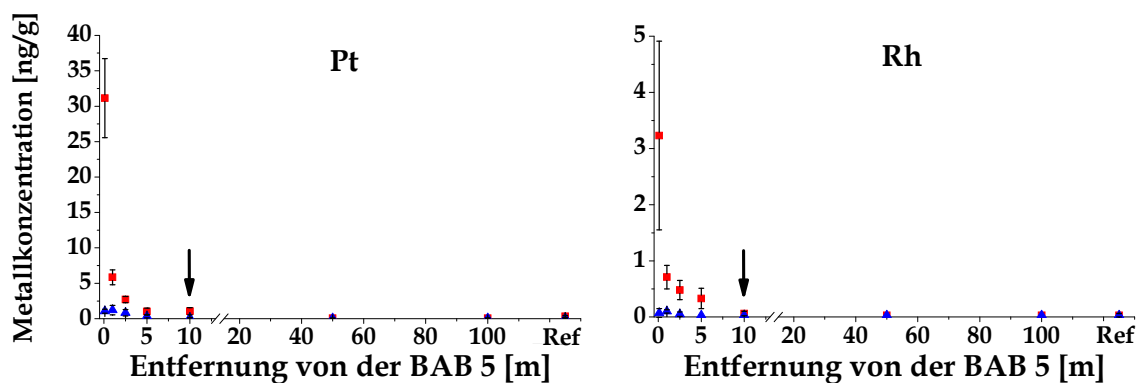


Abbildung 19: Konzentration von Pt und Rh ( $n=5-15$ ,  $\bar{x} \pm SD$ ) in Bodenproben verschiedener Tiefen und Abständen zur BAB 5 und der Referenzsstelle (Ref). Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze von 0,05 ng/g für Pt und 0,03 ng/g für Rh wurden auf den Wert der Nachweisgrenze gesetzt

- 0 - 10 cm
- ▲ 10 - 30 cm
- ↓: Waldgrenze

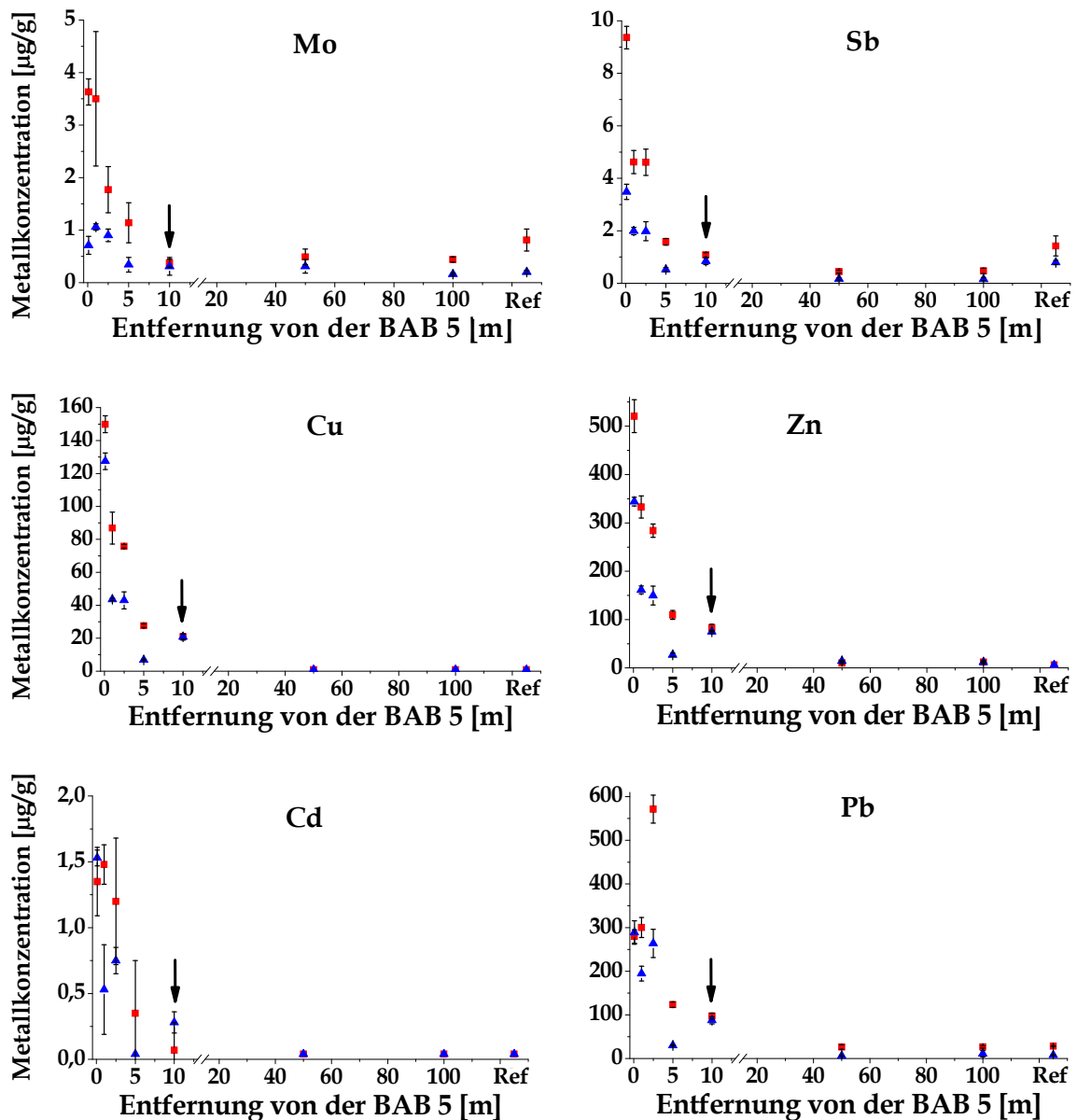


Abbildung 20: Konzentration von Mo, Sb, Cu, Zn, Cd und Pb ( $n=3$ ,  $\bar{x} \pm SD$ ) in Bodenproben verschiedener Tiefen und Abständen zur BAB 5 und der Referenzstelle (Ref). Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze von  $0,04 \mu\text{g/g}$  für Cd,  $0,92 \mu\text{g/g}$  für Cu und von  $6,18 \mu\text{g/g}$  für Zn wurden auf den Wert der Nachweisgrenze gesetzt

- 0 - 10 cm
- ▲ 10 - 30 cm
- ↓: Waldgrenze

Pt lag bei allen untersuchten Entnahmestellen in der oberen Bodenschicht in signifikant ( $p \leq 0,05$ , Wilcoxon Matched pairs test) höherer Konzentration vor, als in der unteren Schicht, bei Rh war dies nur bei 1 m und 2,5 m der Fall. Auch die anderen Metalle lagen besonders an den fahrbahnnahen Entnahmestellen in der oberen Schicht oft in signifikant höheren Konzentrationen vor, als in der unteren Bodenschicht. Besonders auffällig war die Entnahmestelle bei 10 m, an der sich der

Waldrand befindet. Nach dieser Stelle lagen die Metalle oft nur noch in sehr geringen Konzentrationen vor, die sich zwischen den Bodenschichten kaum unterschieden und meist bei dem Wert an der Referenzstelle lagen.

Die Pt zu Rh-Verhältnisse betrugen für die obere Bodenschicht 10 bis 2 zu 1, für die untere Schicht 14 bis 2 zu 1. Dabei lagen die höchsten Unterschiede nahe der Fahrbahn vor, während sie mit zunehmender Entfernung geringer wurden. Besonders die Verhältnisse ab 50 m bei Pt bzw. ab 5 m bei Rh sind jedoch mit Vorbehalt zu betrachten, da die Rh-Gehalte an diesen Entnahmestellen bereits unterhalb der Nachweisgrenzen lagen. Diese Unterschiede in den Pt/Rh-Verhältnissen sprechen für unterschiedliche Verteilungsmechanismen der Metalle in der Luft nach Abgabe durch die Kfz.

Ebenfalls wurde getestet, zwischen welchen Entnahmestellen signifikante Unterschiede der Pt bzw. Rh-Konzentrationen vorliegen. Die Ergebnisse hierzu sind für die beiden PGE aus der Tabelle 3.7 zu entnehmen, die Resultate der restlichen Metalle sind im Anhang aufgelistet. Die Berechnungen wurden dabei getrennt für die beiden Bodenschichten durchgeführt.

Tabelle 3.7: Signifikante Unterschiede ( $p \leq 0,05$ , H-Test) der Pt bzw. Rh-Konzentrationen zwischen den verschiedenen Entnahmestellen an der BAB 5, getrennt für die beiden Bodenschichten

	Obere Schicht	Untere Schicht
Pt	Ref/100m/50m/10m/5m $\leftrightarrow$ 0,1m	Ref/100m/50m $\leftrightarrow$ 0,1m
	100m/50m $\leftrightarrow$ 1m	Ref/100m/50m $\leftrightarrow$ 1m
	100m/50m $\leftrightarrow$ 2,5m	100m/50m $\leftrightarrow$ 2,5m
		100m/50m $\leftrightarrow$ 5m
Rh	Ref/100m/50m/10m $\leftrightarrow$ 0,1m	100m/50m/10m $\leftrightarrow$ 0,1m
	Ref/100m/50m $\leftrightarrow$ 1m	

In beiden untersuchten Bodenschichten sind die Pt- und Rh-Konzentrationen der weiter von der Fahrbahn entfernten Entnahmestellen signifikant niedriger, als die nahe der Fahrbahn. Dies ist auch, außer bei Cu und Cd, bei den unedlen Metallen der Fall.

### 3.2.1.3 Sediment und Wasser

Die Wasserparameter des Sickerbeckens an der Autobahn E29/E44 in Luxemburg waren am Beprobungstag (04.07.2005) wie folgt: Temperatur: 22,2 °C; pH: 6,87; Leitfähigkeit: 519  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Sauerstoff 6,7 mg/L (entspricht 80 % Sättigung). An den in

Kapitel 2.2.3.1, Abbildung 10 eingezeichneten Stellen wurden Sediment- und Wasserproben entnommen. Die darin gemessenen Metallkonzentrationen sind in Abbildung 21 und Abbildung 22 wiedergegeben.

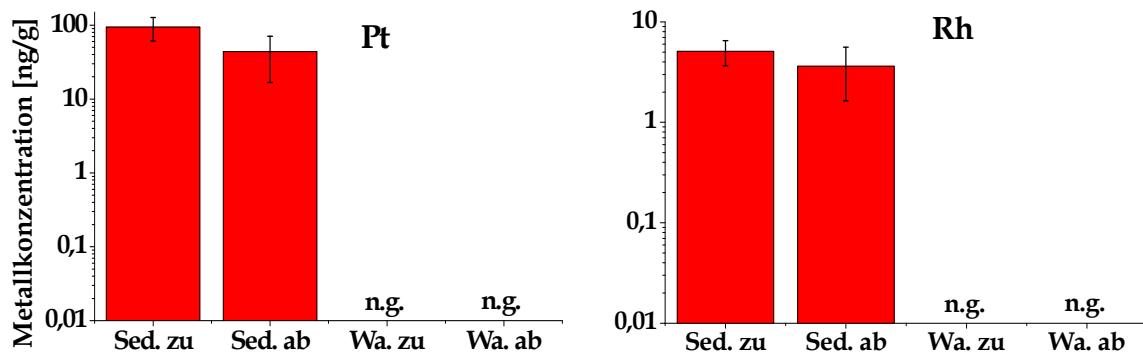


Abbildung 21: Konzentration von Pt und Rh ( $n=6$ ,  $\bar{x} \pm SD$ ) in Sedimenten vom Zu- und Ablauf (Sed. zu bzw. Sed. ab) und im Wasser vom Zu- und Ablauf (Wa. zu bzw. Wa. ab) eines Sickerbeckens in Luxemburg an der Autobahn E29/44.

n.g. : nicht gemessen

In den Sedimentproben waren alle untersuchten Metalle nachweisbar. Pt liegt am Zulauf in signifikant höherer Konzentration im Sediment vor als am Ablauf, bei der Rh-Konzentration konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden ( $p \leq 0,05$ , Wilcoxon matched pairs test). Die unedlen Schwermetalle Pb und Zn wiesen im Sediment am Zulauf höhere mittlere Konzentrationen auf, als beim Auslauf, bei den anderen Metallen Cd, Cu, Mo und Sb war es umgekehrt. Aufgrund der zu geringen Datenlage konnten hier jedoch keine statistischen Aussagen gemacht werden. Pt und Rh, aber auch Mo und Zn wiesen deutlich höhere Konzentrationen im Sediment auf als im Boden aus Luxemburg und auch von der BAB 5 in Deutschland. Die anderen Metalle lagen im Sediment niedriger konzentriert vor als in den Bodenschichten.

Betrachtet man die Pt zu Rh-Verhältnisse im Sediment, kann man im Sediment am Zulauf ein Pt zu Rh-Verhältnis von 18 zu 1 feststellen, im Sediment vom Ablauf jedoch nur eines von 12 zu 1. Diese Diskrepanz deutet auf unterschiedliches Verhalten der Metalle im Wasserkörper hin.

In den Wasserproben lagen die Metallgehalte bei den unedlen Elementen ca. drei Größenordnungen niedriger als in den Sedimenten vor. Die Konzentrationen von Pb im Wasser waren sogar um vier Größenordnungen niedriger als im Sediment. Dies weist wiederum, wie bereits beim Boden, darauf hin, dass ein weiterer Eintrag dieses Metalls offenbar nicht mehr statt findet. Auch eine schnelle Ausfällung des Pb

währe denkbar. Im Wasser lagen die Metallkonzentrationen am Zulauf bei allen Elementen höher als am Ablauf.

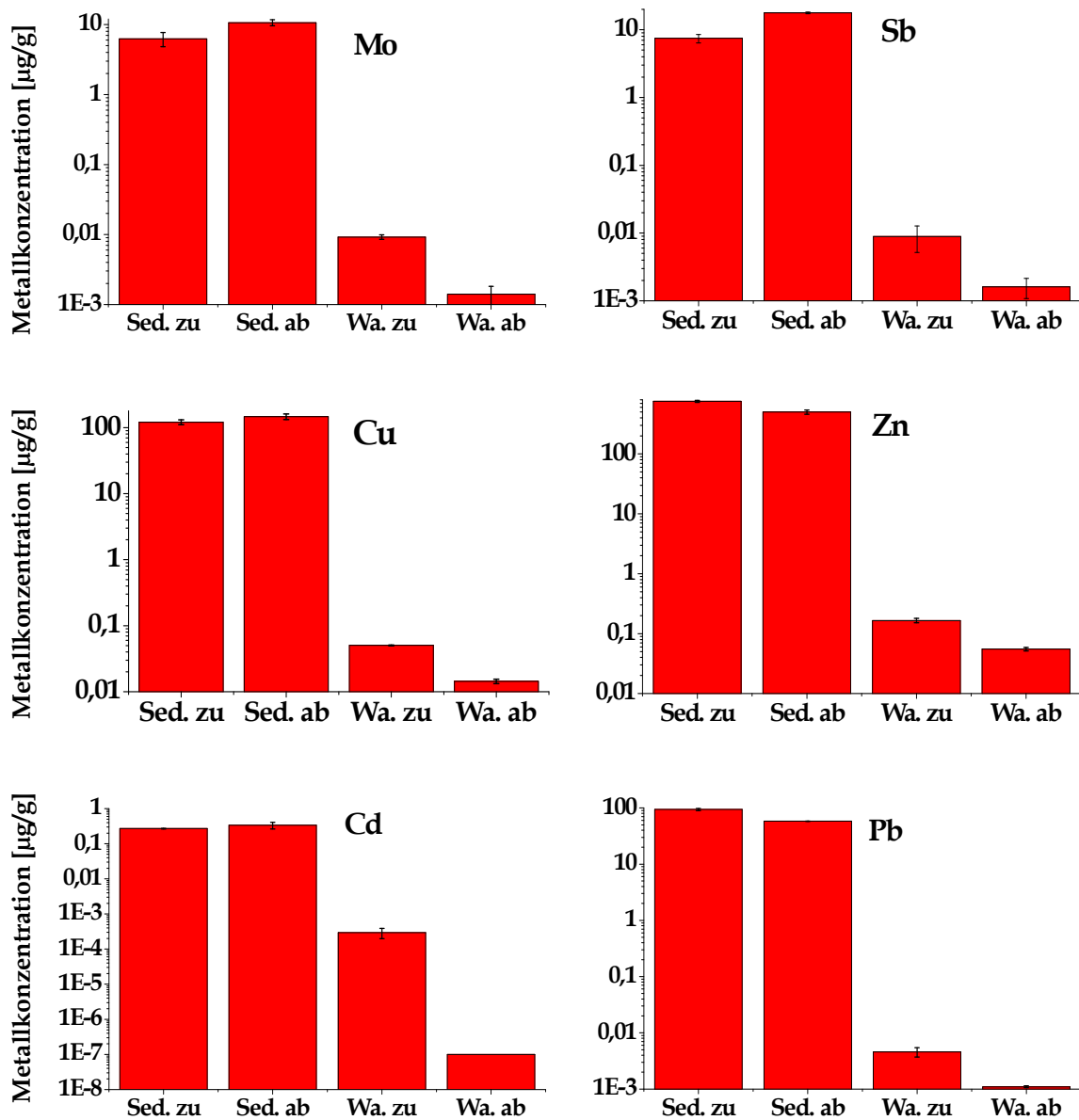


Abbildung 22 :Konzentration von Mo, Sb, Cu, Zn, Cd und Pb ( $n=3$ ,  $\bar{x} \pm SD$ ) in Sedimenten vom Zu- und Ablauf (Sed. zu bzw. Sed. ab) und im Wasser vom Zu- und Ablauf (Wa. zu bzw. Wa. ab) des Sickerbeckens in Luxemburg an der Autobahn E29/44.

n.g. : nicht gemessen

### 3.2.2. Pflanzen

Um eine mögliche Aufnahme und Anreicherung der untersuchten Metalle in Organismen zu untersuchen, wurden zwei Pflanzenarten, Spitzwegerich (*Plantago lanceolata*) und Schafgarbe (*Achillea millefolium*) untersucht. Hierzu wurden in den Jahren 2005 und 2006 Proben in verschiedenen Entfernungen von der BAB 5 und der Referenzstelle entnommen und analysiert. In Abbildung 23 und Abbildung 24 sind die Konzentrationen für Pt und Rh bzw. die unedlen Metalle für die Jahre 2005 und 2006 dargestellt, die in den beiden Pflanzenarten an der BAB 5 und der Referenzstelle gemessen wurden. Für das Jahr 2005 liegen für Spitzwegerich keine Werte für die Entfernung 0,1 m und bei beiden Pflanzenarten von der Referenzstelle vor, weshalb hier keine Datenpunkte eingetragen sind. Da die Pflanzenproben an einer anderen Stellen entnommen wurden, als die Boden- und Tierproben (siehe Abbildung 8), ist in den Abbildungen kein Waldrand markiert.

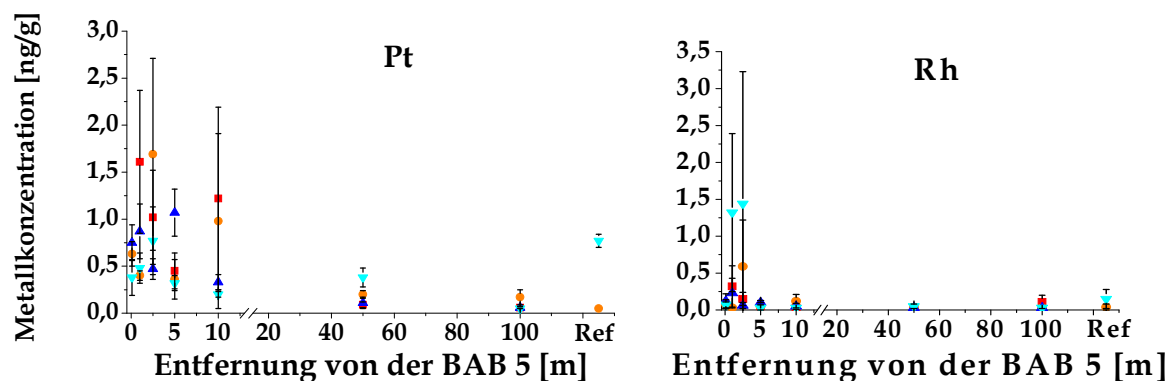


Abbildung 23: Konzentration von Pt und Rh ( $n=3$ ,  $\bar{x} \pm SD$ ) in Spitzwegerich und Schafgarbe in Abhängigkeit von der Entfernung zur BAB 5 und an der Referenzstelle (Ref). Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze von 0,05 ng/g für Pt bzw. 0,03 ng/g für Rh wurden auf den Wert der Nachweisgrenze gesetzt

- Wegerich 2005
- Wegerich 2006
- ▲ Schafgarbe 2005
- ▼ Schafgarbe 2006



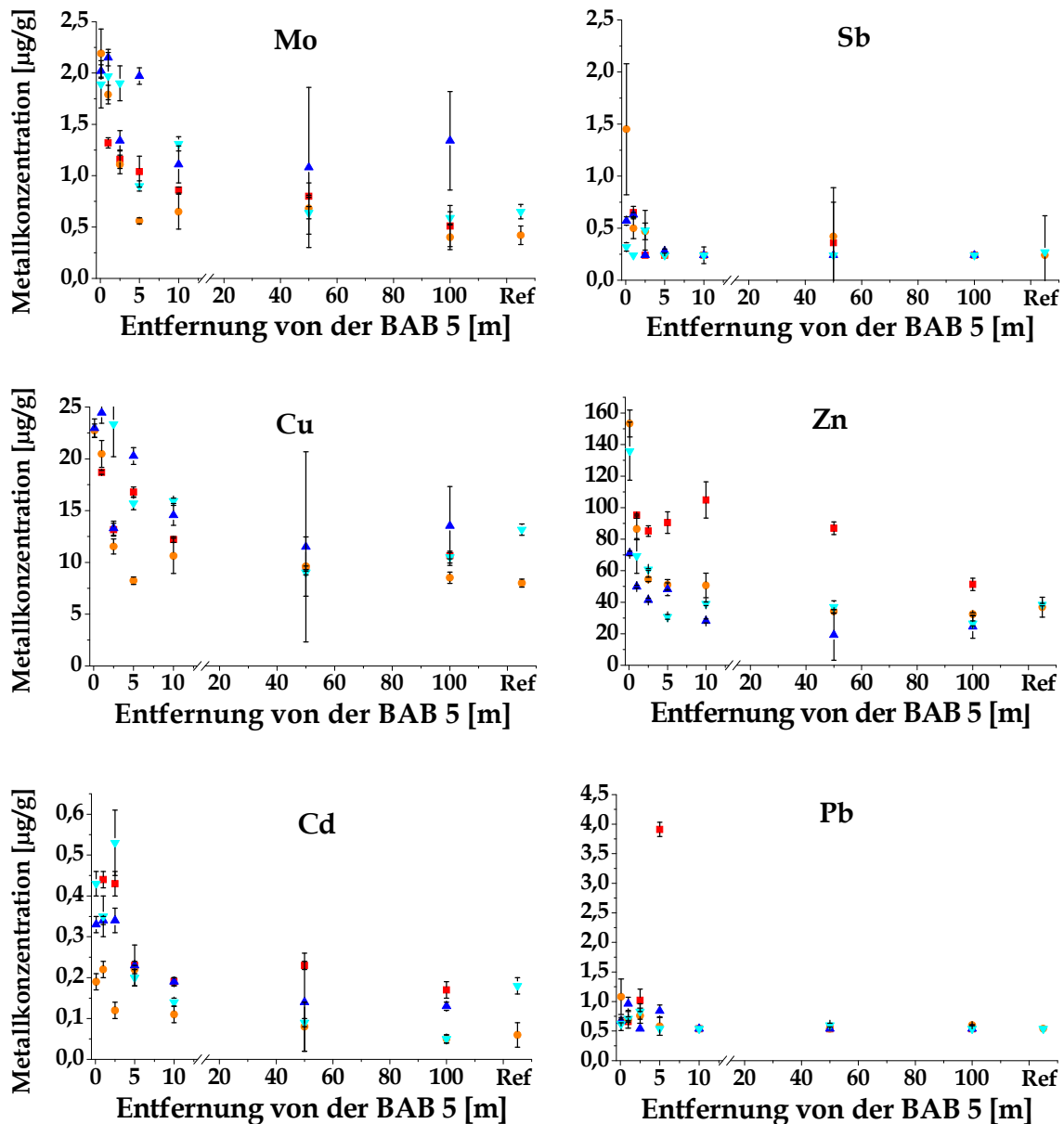


Abbildung 24: Konzentration von Sb, Mo, Cu, Zn, Cd und Pb ( $n=3$ ,  $\bar{x} \pm SD$ ) in Spitzwegerich und Schafgarbe in Abhängigkeit von der Entfernung zur BAB 5 und an der Referenzstelle (Ref). Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze von  $0,54 \mu\text{g/g}$  für Pb und  $0,24 \mu\text{g/g}$  für Sb wurden auf den Wert der Nachweisgrenze gesetzt

- Wegerich 2005
- Wegerich 2006
- ▲ Schafgarbe 2005
- ▼ Schafgarbe 2006

Beide Pflanzenarten weisen ähnlich hohe Metallkonzentrationen auf. Die Pt-Konzentration in Wegerich ist nur bei 1 m und 50 m signifikant ( $p \leq 0,05$ , U-Test) unterschiedlich zwischen den beiden Jahren, die Rh-Konzentration nur bei 1 m. In der Schafgarbe unterscheiden sich alle Entnahmestellen bis auf die bei 100 m

signifikant in ihren Pt-Konzentrationen der beiden Probenahmejahre, bei Rh nur bei 1 m und 2,5 m.

Die Verläufe der Metallgehalte sind bei beiden Pflanzenarten und Jahren sehr ähnlich und meist deutlich niedriger als im Boden. Bei allen Metallen sind nur schwache Abnahmen in den Metallkonzentrationen mit steigender Entfernung zu erkennen. Nur Mo und Cu liegen nahe der Autobahn in höheren Konzentrationen in den Pflanzen vor und nehmen mit steigender Entfernung schnell ab. Wie beim Boden ist hier eine rasche Abnahme bis 10 m Entfernung zu erkennen, danach bleiben die Werte relativ konstant, obwohl es hier keinen Waldrand gab.

Es wurde auch getestet, zwischen welchen Entnahmestellen signifikante Unterschiede der Pt bzw. Rh-Konzentrationen in den beiden Pflanzenarten vorliegen. Die Ergebnisse hierzu sind für die beiden PGE aus Tabelle 3.8 zu entnehmen, die restlichen Metalle sind im Anhang aufgelistet.

Die Pt zu Rh-Verhältnisse in den Pflanzen liegen bei Wegerich für die Stellen, an denen für beide Metalle Werte oberhalb der Nachweisgrenze gemessen wurden relativ konstant um 8 zu 1 im Jahr 2006. Bei 2,5 m betrug das Verhältnis nur 3 zu 1. Im Jahr 2005 betrug es zwischen 5 und 10 zu 1 mit einem Anstieg mit steigender Entfernung, jedoch mit einer Ausnahme bei 100 m (0,5 zu 1). Bei der Schafgarbe waren es im Jahr 2006 5 zu 1 bei 0,1 m und der Referenzstelle und ca. 0,5 zu 1 bei 1 und 2,5 m. 2005 betrugen die Verhältnisse zwischen 4 und 11 zu 1, dabei war jedoch kein Trend zu erkennen.

Tabelle 3.8: Signifikante Unterschiede ( $p \leq 0,05$ , H-Test) der Pt bzw. Rh-Konzentrationen im Pflanzenmaterial zwischen den verschiedenen Entnahmestellen an der BAB 5

	Wegerich 2005	Wegerich 2006	Schafgarbe 2005	Schafgarbe 2006
Pt	100m/50m ↔ 1m	Ref ↔ 0,1m	100m/50m ↔ 0,1m	100m ↔ 0,1m
		Ref/100m/50m ↔ 2,5m	100m/50m ↔ 1m	Ref/100m ↔ 1m
			100m/50m/10m ↔ 5m	Ref/100m/10m ↔ 2,5m
Rh	-	5m ↔ 2,5m	-	2,5m ↔ 0,1m
				100m/10m/5m ↔ 1m
				100m/10m/5m ↔ 2,5m

Wie aus Tabelle 3.8 abgelesen werden kann, liegen, wie auch schon bei den Bodenschichten, hauptsächlich Unterschiede zwischen Pflanzen fahrbahnnaher und -ferner Entnahmestellen vor. Auch bei den unedlen Metallen ist dies wiederum der Fall, einzig Sb zeigt keine Unterschiede.

### 3.2.3. Tiere

Zusätzlich zu den Pflanzen wurden auch zwei Tierarten untersucht: die Gelbhalsmaus (*Apodemus flavicollis*) und der Rotregenwurm (*Lumbricus rubellus*). Bei der Maus wurden drei Organe, die Leber, die Nieren und Muskelgewebe untersucht, die Regenwürmer wurden komplett für die Metallanalyse eingesetzt.

#### 3.2.3.1 Regenwürmer

Die Würmer von den verschiedenen Probestellen wurden nach dem Fang gewogen und vermessen. In Tabelle 3.9 werden diese Daten zusammen mit der an jeder Stelle gefangenen Anzahl der Würmer angezeigt.

Tabelle 3.9: Anzahl der gefangenen Würmer, Länge und Masse an den verschiedenen Probestellen

Entnahmestelle	Anzahl	Länge [cm]	Masse [g]
0,1 m	34	$8,4 \pm 2,1$	$0,7 \pm 0,3$
1 m	17	$7,3 \pm 1,9$	$0,6 \pm 0,3$
2,5 m	12	$8,0 \pm 1,8$	$0,6 \pm 0,2$
5 m	26	$6,8 \pm 2,7$	$0,5 \pm 0,3$
10 m	34	$6,7 \pm 2,0$	$0,4 \pm 0,2$
50 m	34	$7,3 \pm 2,3$	$0,5 \pm 0,4$
100 m	42	$7,5 \pm 2,5$	$0,4 \pm 0,3$
Referenz	16	$5,8 \pm 2,0$	$0,3 \pm 0,2$

Statistische Tests ergaben signifikante Unterschiede bei der Länge zwischen der Referenzgruppe und der Gruppe aus 0,1 m Entfernung ( $p$ : 0,0074, H-Test). Beim Gewicht ergaben sich ebenfalls signifikante Unterschiede zwischen diesen beiden Gruppen ( $p$ : 0,0075, H-Test) sowie zwischen der Gruppe von 10 m Entfernung und 0,1 m Entfernung ( $p$ : 0,016, H-Test). Alle anderen Gruppen unterschieden sich statistisch nicht signifikant. In den Wurmweichgeweben wurden die Metallgehalte der verschiedenen Metalle untersucht. Diese sind in Abbildung 25 und Abbildung 26 dargestellt.

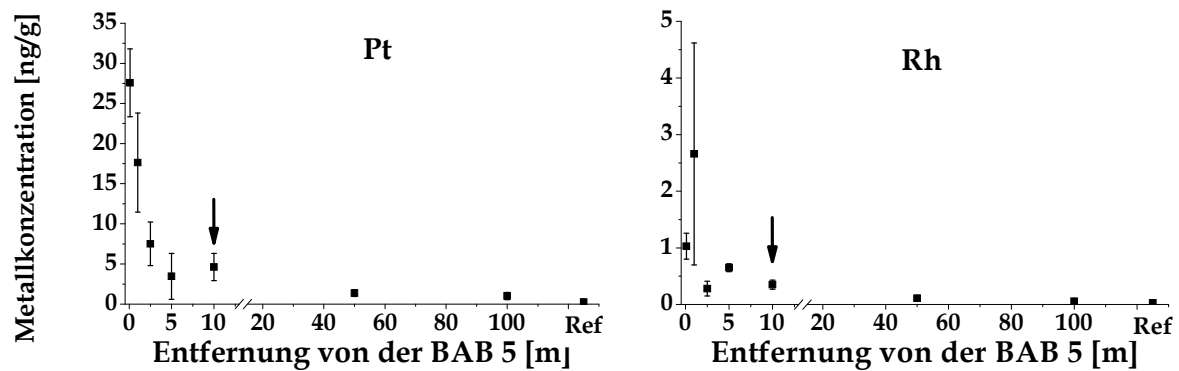


Abbildung 25: Konzentration von Pt und Rh ( $n=3$ ,  $\bar{x} \pm SD$ ) in Rotregenwurmgewebe (*Lumbricus rubellus*) in Abhängigkeit von der Entfernung zur BAB 5 und an der Referenzstelle (Ref)

↓: Waldgrenze

Bei allen Metallen nehmen die Konzentrationen mit steigender Entfernung von der Autobahn ab. Ähnlich wie beim Boden und den Pflanzen ist auch hier eine steile Abnahme bis 10 m festzustellen, danach sinken die Konzentrationen nur noch langsam und schwanken um den Wert an der Referenzstelle. Statistisch signifikant niedriger sind, wie schon bei den vorherigen Matrices, meist die Metallkonzentrationen zwischen den fahrbahnnächsten und- fernsten Entnahmestellen (siehe Tabelle 3.10). Die Ergebnisse der restlichen Metalle sind wiederum im Anhang wiedergegeben, aber auch hier wiederholt sich das Muster der vorangegangenen Matrices, worin hauptsächlich Unterschiede zwischen den fahrbahnfernen und nahen Entnahmestellen festgestellt wurden.

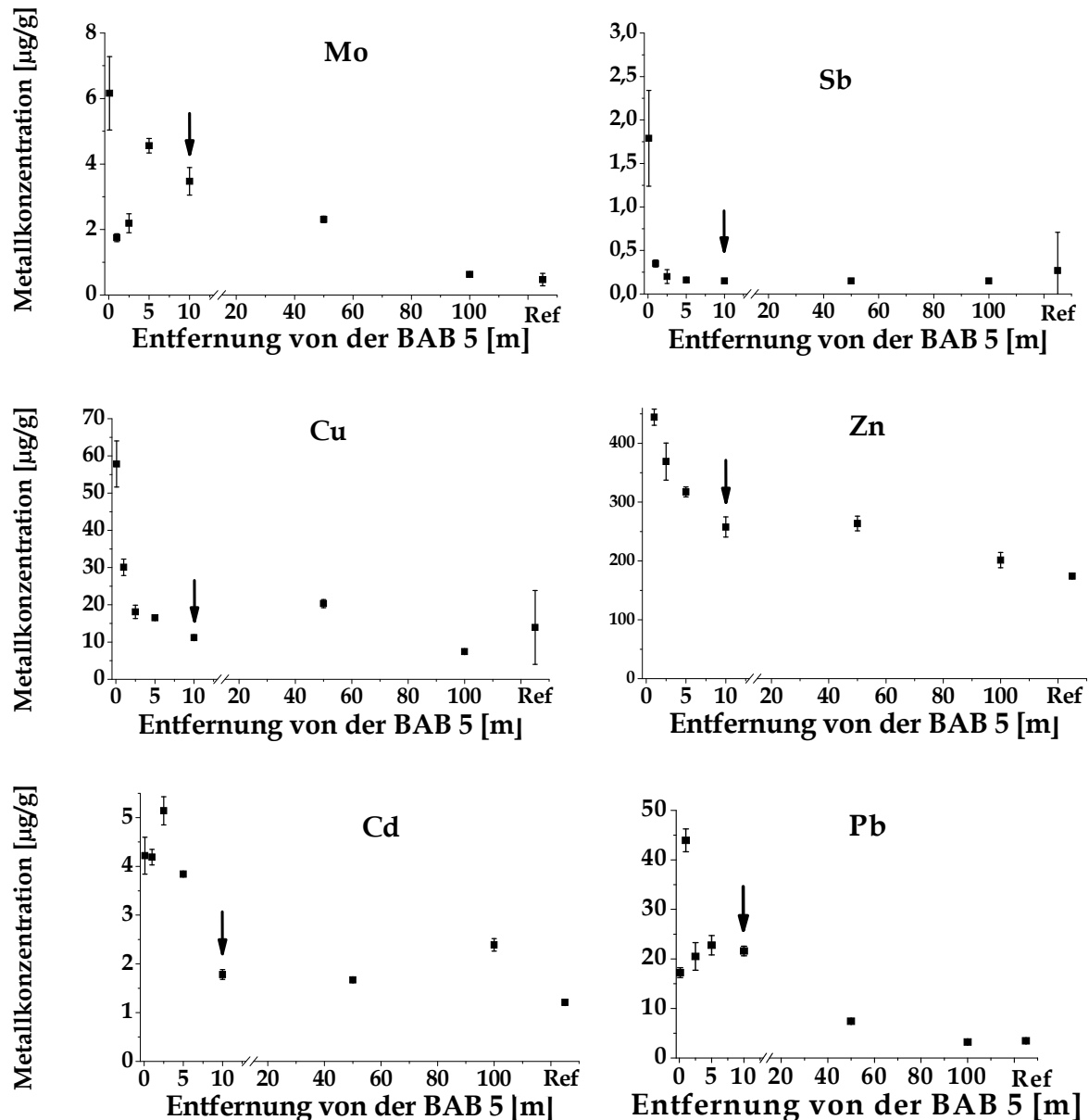


Abbildung 26: Konzentration von Mo, Sb, Cu, Zn, Cd und Pb ( $n=3$ ,  $\bar{x} \pm \text{SD}$ ) in Rotregenwurmgewebe (*Lumbricus rubellus*) in Abhängigkeit von der Entfernung zur BAB 5 und an der Referenzstelle (Ref). Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze von  $0,15 \mu\text{g/g}$  für Sb wurden auf den Wert der Nachweisgrenze gesetzt

↓ Waldgrenze

Die Pt zu Rh-Verhältnisse schwanken bei den Würmern zwischen 27 und 5 zu 1, wobei die höchsten Unterschiede bei 0,1 m und 2,5 m festgestellt wurden, die niedrigsten bei 1 m und 5 m. An den entfernten Entnahmestellen lagen die Verhältnisse zwischen 13 und 17 zu 1, wobei an der Referenzstelle Rh unterhalb der Nachweisgrenze lag.

Tabelle 3.10: Signifikante Unterschiede ( $p \leq 0,05$ , H-Test) der Pt bzw. Rh-Konzentrationen im Wurmgewebe zwischen den verschiedenen Entnahmestellen an der BAB 5

Metall	Wurmgewebe
Pt	Ref $\leftrightarrow$ 0,1m/1m
	100m $\leftrightarrow$ 0,1m/1m
	50m $\leftrightarrow$ 0,1m
	5m $\leftrightarrow$ 0,1m
Rh	Ref $\leftrightarrow$ 0,1m/1m/5m
	100m $\leftrightarrow$ 0,1m/1m

### 3.2.3.2 Gelbhalsmaus

Die gefangenen Mäuse wurden zunächst auf ihre Körperlänge untersucht, gewogen und das Geschlecht bestimmt. In Tabelle 3.11 sind diese Daten der Mäuse zusammengefasst.

Tabelle 3.11: Anzahl der gefangenen Mäuse, Gesamtmasse, Körperlänge (ohne Schwanz) und die Zahl der weiblichen und männlichen Mäuse an den verschiedenen Probestellen

Entnahmestelle	Anzahl	Gesamtmasse [g]	Körperlänge [cm]	Geschlecht
1 m	12	$17,8 \pm 6,2$	$8,0 \pm 1,3$	6 ♀, 6 ♂
10 m	12	$20,0 \pm 4,8$	$8,5 \pm 0,9$	10 ♀, 2 ♂
50 m	10	$27,6 \pm 8,3$	$8,9 \pm 1,0$	8 ♀, 2 ♂
100 m	15	$23,1 \pm 7,8$	$8,4 \pm 1,1$	9 ♀, 6 ♂
Referenz	5	$22,5 \pm 13,3$	$8,4 \pm 1,6$	3 ♀, 2 ♂

An allen Probestellen wurden mindesten 10 Tiere gefangen, an der Referenzstelle 5. Das Geschlechterverhältnis war an den Stellen 10 m und 50 m stark zu Gunsten der Weibchen verschoben, die dort ca. 80 % der gefangenen Tiere ausmachten. An den anderen Probestellen war das Verhältnis ausgeglichener. Da bei den allgemeinen Daten der Mäuse, aber auch bei den gemessenen Metallgehalten keine Unterschiede zwischen weiblichen und männlichen Tieren erkennbar waren, kann davon ausgegangen werden, dass das Geschlecht kaum Einfluss auf die Ergebnisse hat. In Abbildung 27 sind die Cu-, Cd-, Mo- und Zn-Gehalte in den verschiedenen untersuchten Organen dargestellt, da nur für diese Metalle die Werte oberhalb der Nachweisgrenze lagen.

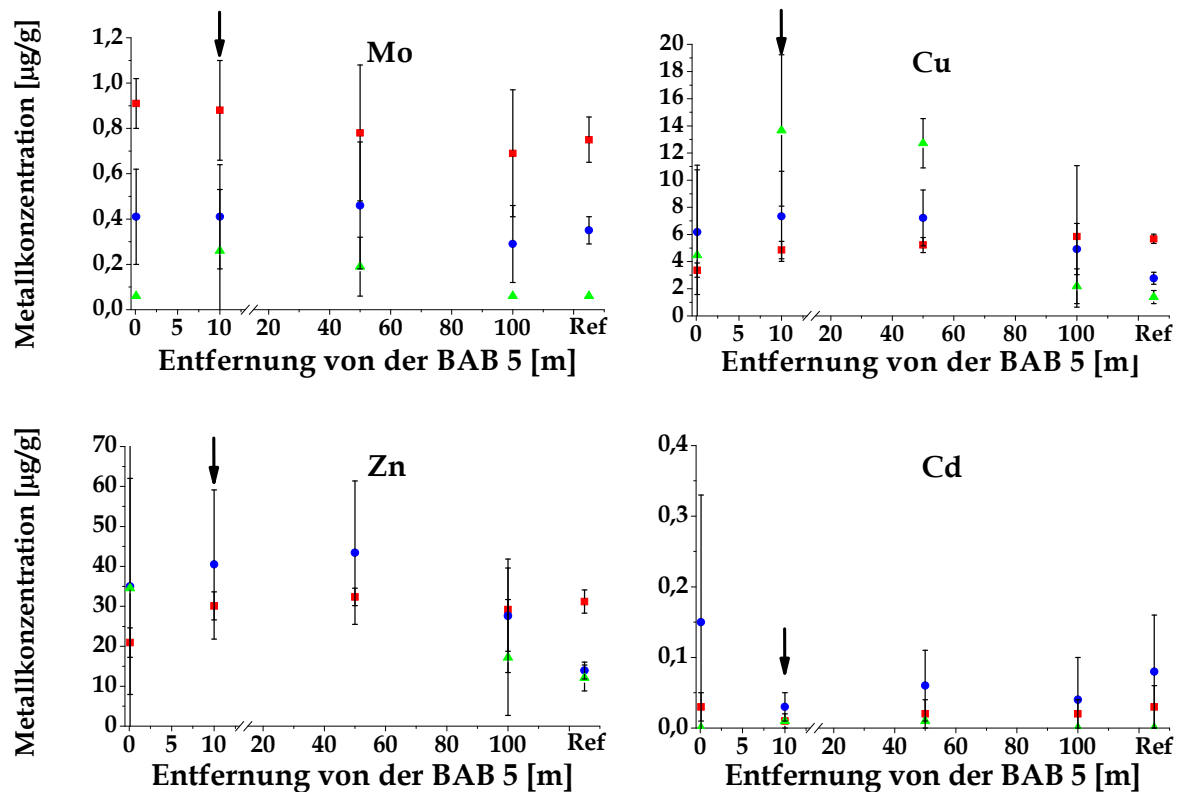


Abbildung 27: Konzentrationen von Mo, Cu, Zn und Cd ( $n=5$  bis 15, vgl. Tabelle 3.11,  $\bar{x} \pm SD$ ) in den Mäuseorganen Leber, Niere und Muskel in Abhängigkeit von der Entfernung zur BAB 5 bzw. an der Referenzstelle (Ref). Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze von  $0,004 \mu\text{g/g}$  für Cd und von  $0,06 \mu\text{g/g}$  für Mo wurden auf den Wert der Nachweisgrenze gesetzt

■ Leber  
 ● Niere  
 ▲ Muskel  
 ↓: Waldgrenze

An welchen Entnahmestellen sich die Metallkonzentrationen signifikant voneinander unterscheiden, ist in Tabelle 3.12 dargestellt.

Tabelle 3.12: Signifikante Unterschiede ( $p \leq 0,05$ , H-Test) der Mo, Cu, Zn bzw. Cd-Konzentrationen in den Mäuseorganen zwischen den verschiedenen Entnahmestellen an der BAB 5

Metall	Leber	Niere	Muskel
Mo	Ref/100m/50m/10m ↔ 0,1m		50m ↔ 0,1m
Cu	50m/10m ↔ 0,1m	50m ↔ 0,1m Ref ↔ 50m	50m ↔ 0,1m
Zn	Ref/50m/10m ↔ 0,1m	50m ↔ 0,1m Ref ↔ 50m	50m ↔ 0,1m
Cd	50m/10m ↔ 0,1m		50m ↔ 0,1m

Die absoluten Konzentrationen dieser Elemente sind wesentlich niedriger, als in den Würmern (vgl. Kapitel 3.2.3.1). Die Metallkonzentrationen in den Organen unterscheiden sich dabei kaum zwischen den verschiedenen Entfernungen. In Abhängigkeit vom Metall liegen unterschiedliche Verteilungen in den Organen vor.

### 3.2.4. Verhalten der Metalle in der Umwelt

#### 3.2.4.1 Metallkorrelationen

Zur Beurteilung, ob die Gehalte der verschiedenen Elemente in den Matrices miteinander in Beziehung stehen, wurden für die Metalle die Rang-Korrelationskoeffizienten nach Spearmann bestimmt. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dargestellt. Diese geben Aufschluß über die Abhängigkeiten der Metalle in einer Matrix (z.B. Wurmgewebe) von der der Metalle in einer anderen, damit in Verbindung stehenden Matrix (z.B. Boden), aber auch von der Beziehung der einzelnen Elemente zueinander in der gleichen Matrix. Aus den Ergebnissen können Rückschlüsse auf gemeinsames Verhalten, z.B. bei der Aufnahme in Organismen oder auch gemeinsame Verbreitungsmuster gezogen werden.

Bei den Korrelationen zwischen verschiedenen Matrices werden nur die Kombinationen Boden/Pflanze, Boden/Wurm und Boden/Maus aufgeführt. Pflanzen sind im Boden verwurzelt und nehmen aus ihm ihre Nährstoffe und Wasser auf. Würmer leben im und teilweise vom Bodensubstrat und stehen direkt mit ihrer Oberfläche in Kontakt zum Boden und dem Porenwasser. Die Mäuse graben Wohnhöhlen und atmen Bodestäube ein, erreichen jedoch nicht den gleichen intensiven Bodenkontakt wie die Würmer. Die Kombinationen Luftstaub/Straßenstaub, Straßenstaub/Sediment und Straßenstaub/Boden wurden hier wegen zu geringer Datenlage ausgelassen. Zusätzlich werden in diesem Kapitel die Metalle nach ihren Konzentrationen in den Matrices sortiert, was Vergleiche der Reihenfolge zulässt, in der die Metalle in den verschiedenen Matrices vorliegen. Dies erlaubt Rückschlüsse auf die Aufnahmerate der Organismen für einzelne Metalle.

##### 3.2.4.1.1. Boden

Korrelationsanalysen ergaben bei beiden Bodenschichten der BAB 5 viele Korrelationen der Metalle untereinander. Da in der vorliegenden Arbeit die PGE im Vordergrund stehen, werden nur diesbezügliche Korrelationen in Tabelle 3.13



aufgeführt. Eine Tabelle mit allen Korrelationskoeffizienten ist im Anhang (Tabelle 7.9) wiedergegeben.

Aus den ermittelten Metallkonzentrationen kann folgende Reihe absteigender Konzentrationen gebildet werden:

0-10 cm: Zn > Pb > Cu > Sb > Mo > Cd > **Pt > Rh**

10-30 cm: Zn > Pb > Cu > Sb > Cd > Mo > **Pt > Rh**

Diese Reihenfolge entspricht fast genau derjenigen, die auch für die Böden in Luxemburg vorliegt. Einzig Mo und Sb haben dort die Plätze vertauscht. Die an der BAB 5 in den Böden gemessenen Metallgehalte sind jedoch in allen Fällen deutlich höher, als in den Böden in Luxemburg. Dies weist bereits auf ein wesentlich höheres Verkehrsaufkommen an der BAB 5 hin. Einzig Mo in Esch-sur-Alzette liegt in höheren Konzentrationen vor als in den Böden an der BAB 5.

Für die unedlen Metalle kann eine positive Korrelation zwischen der oberen und der unteren Bodenschicht in Luxemburg festgestellt werden, nicht jedoch zwischen einer der Bodenschichten und dem Straßenstaub.

Tabelle 3.13: Korrelationskoeffizienten von Pt und Rh mit den unedlen Schwermetallen in den beiden untersuchten Bodenschichten an der BAB 5: Obere Schicht (0-10 cm) und untere Schicht (10-30 cm)

Metall	obere Schicht		untere Schicht	
	Pt	Rh	Pt	Rh
Cd	0,81	0,85	0,83	0,51
Cu	0,94	0,98	0,89	0,43
Mo	0,79	0,82	0,72	0,52
Pb	0,82	0,87	0,83	0,41
Sb	0,89	0,88	0,86	0,50
Zn	0,88	0,97	0,82	0,44
Pt	1,00	0,65	1,00	0,22
Rh	0,65	1,00	0,22	1,00

Aus Tabelle 3.13 geht hervor, dass Pt und Rh in beiden Bodenschichten mit fast allen Metallen sehr stark korreliert. Dies weist bereits auf einen Zusammenhang zwischen diesen Metallen hin. Die niedrigste Korrelation wurde mit 0,22 für Pt und Rh in der unteren Bodenschicht gefunden. Die höchsten Korrelationen wies Cu mit Pt in der oberen Bodenschicht auf. Insgesamt sind die Korrelationen in der oberen Schicht wesentlich höher, als in der unteren Schicht, besonders für Rh.

### 3.2.4.1.2. Sedimente

Auch für die Sedimentproben des Sickerbeckens wurden Korrelationsanalysen durchgeführt. In Tabelle 3.14 sind die Ergebnisse für Pt und Rh dargestellt, getrennt nach den Entnahmestellen Zu- und Ablauf des Beckens. Für die unedlen Metalle lagen nicht genügend Daten vor, um Korrelationsanalysen durchzuführen.

Die Pt- und Rh-Konzentration im Sediment am Zulauf korrelieren stark miteinander. Im Sediment am Ablauf liegt jedoch zwischen Pt und Rh keine Korrelation vor. Pt am Zulauf korreliert zudem stark positiv mit Pt und Rh ab Ablauf, während Rh vom Zulauf nur sehr schwach positiv mit Pt vom Ablauf korreliert und sogar negativ mit dem Rh-Gehalt am Ablauf.

Tabelle 3.14: Korrelationskoeffizienten von Pt und Rh in den Sedimenten von Zu- und Ablauf des Sickerbeckens in Luxemburg

Entnahmestelle	Metall	Zulauf		Ablauf	
		Pt	Rh	Pt	Rh
Zulauf	Pt	1,00	0,71	0,77	0,94
	Rh	0,71	1,00	0,14	-0,49
Ablauf	Pt	0,77	0,14	1,00	0,00
	Rh	0,94	-0,49	0,00	1,00

### 3.2.4.1.3. Pflanzen

Aufgrund der ähnlichen Konzentrationsverläufe in den beiden untersuchten Jahren, stimmen die Reihenfolgen der Metallkonzentrationen in den Pflanzen zu diesen Untersuchungszeitpunkten überein und können in einer Reihe absteigender Gehalte angegeben werden:

Spitzwegerich: Zn > Cu > Mo > Sb > Pb > Cd > **Pt** > **Rh**

Schafgarbe: Zn > Cu > Mo > Pb > Sb > Cd > **Pt** > **Rh**

Der Vergleich von Schafgarbe und Spitzwegerich zeigt ebenfalls kaum Unterschiede zwischen den beiden Arten, nur Pb und Sb haben die Plätze getauscht. Die Reihe der Metalle in den Pflanzen ist der in der oberen Bodenschicht sehr ähnlich. Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, dass Pb, welches im Boden mit hohen Konzentrationen weit vorne rangiert, in den Pflanzen eher einen hinteren Platz einnimmt. Dies deutet auf eine geringe Aufnahme dieses Metalls bei beiden Pflanzenarten hin.

Korrelationsanalysen zwischen den Metallkonzentrationen im Pflanzengewebe ergaben bei beiden Arten nur schwache positive Korrelationen der PGE mit den unedlen Metallen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.15 wiedergegeben, die der unedlen Metalle im Anhang. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Resultate aus dem Jahr 2006 dargestellt. Eine Korrelationsanalyse zwischen dem Boden (obere Schicht) und den in den entsprechenden Entfernungen beprobten Pflanzen wurden ebenfalls durchgeführt, unter der Annahme, dass die Metallkonzentrationen im Boden an beiden Probestellen (Boden und Pflanze, vgl. Kapitel 2.2.4.1) sehr ähnlich sind. Alle Ergebnisse dieser Korrelationen sind im Anhang wiedergegeben (Tabelle 7.10).

Die höchsten Korrelationen liegen bei Pt im Spitzwegerich mit Cu, Mo und Zn vor, bei Rh sind sie nur schwach ausgeprägt. In der Schafgarbe liegen die höchsten Korrelationen für Pt mit Sb und Rh vor, bei Rh mit Pt und ebenfalls Sb. Dieses Ergebnis lässt bereits auf einen Zusammenhang der Aufnahme mit den essentiellen Metallen vermuten, aber auch mit ebenfalls Kfz-emittiertem Sb. Zwischen der oberen Bodenschicht und den Pflanzen sind die höchsten Korrelationen zwischen Cu bzw. Pb und Pt in beiden Metallen zu finden, die geringsten zwischen Cd und Mo im Boden und Rh im Spitzwegerich.

Tabelle 3.15: Korrelationskoeffizienten von Pt und Rh mit den unedlen Schwermetallen in den beiden untersuchten Pflanzenarten bzw. zwischen der oberen Bodenschicht und den Pflanzen an der BAB 5

Pflanze	Wegerich 2006		Schafgarbe 2006		Boden	Wegerich 2006		Schafgarbe 2006	
	Pt	Rh	Pt	Rh		Pt	Rh	Pt	Rh
Cd	0,33	0,03	0,48	0,42	Cd	0,41	0,12	0,58	0,49
Cu	0,55	0,31	0,35	0,16	Cu	0,57	0,31	0,60	0,29
Mo	0,55	0,31	0,43	0,25	Mo	0,16	0,09	0,48	0,40
Pb	0,36	0,24	0,26	0,28	Pb	0,66	0,48	0,65	0,39
Sb	0,20	0,26	0,56	0,47	Sb	0,39	0,20	0,42	0,31
Zn	0,55	0,32	0,32	0,25	Zn	0,60	0,35	0,55	0,21
Pt	1,00	0,24	1,00	0,65	Pt	0,70	0,49	0,57	0,52
Rh	0,24	1,00	0,65	1,00	Rh	0,53	0,35	0,45	0,35

## 3.2.4.1.4. Tiere

Bei den Tieren wurden ebenfalls Korrelationsanalysen durchgeführt. Zum einen zwischen den Metallgehalten im jeweiligen Gewebe, aber auch zwischen dem Gewebe und dem Boden als Lebensraum bzw. Pflanzenmaterial als Futter.

Zunächst wurden die Metallkonzentrationen im Wurmgewebe in absteigender Konzentration sortiert:

Wurmgewebe:  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Mo} > \text{Cd} > \text{Sb} > \text{Pt} > \text{Rh}$

Diese Reihe ähnelt sehr stark den Metallkonzentrations-Reihen der anderen organischen Matrices Spitzwegerich und Schafgarbe. Lediglich Pb und Mo sowie Sb und Cd vertauschen die Plätze.

Korrelationsanalysen zwischen dem Boden und dem Wurmgewebe weisen bei Pt meist starke Korrelationen mit den anderen Metallen auf, bei Rh sind diese etwas schwächer ausgeprägt. Bei einem Vergleich der Metalle im Gewebe sind die Korrelationen etwas schwächer ausgeprägt, aber dennoch deutlich sichtbar. Die Ergebnisse von Pt und Rh für Boden/Wurmgewebe sind in Tabelle 3.16 wiedergegeben. Ergebnisse für die Korrelation Pflanzenmaterial /Wurmgewebe werden im Anhang dargestellt (Tabelle 7.11).

Tabelle 3.16: Korrelationskoeffizienten von Pt und Rh mit den unedlen Schwermetallen zwischen dem Wurmgewebe und der oberen Bodenschicht an der BAB 5 bzw. nur im Wurmgewebe

Boden	Wurmgewebe		Wurmgewebe	Wurmgewebe	
	Pt	Rh		Pt	Rh
Cd	0,78	0,45	Cd	0,59	0,44
Cu	0,81	0,60	Cu	0,80	0,69
Mo	0,58	0,38	Mo	0,39	0,79
Pb	0,75	0,57	Pb	0,68	0,48
Sb	0,68	0,52	Sb	0,51	0,45
Zn	0,83	0,68	Zn	0,52	0,61
Pt	0,79	0,32	Pt	1,00	0,21
Rh	0,63	0,50	Rh	0,21	1,00

In Tabelle 3.17 sind die Ergebnisse der Korrelationsuntersuchungen zwischen der Leber, Nieren bzw. Muskel der Gelbhalsmäuse dargestellt. In diesen Organen lagen nur Cd, Cu, Mo und Zn über der Nachweisgrenze. Besonders stark korrelieren in allen Organen Cu und Zn miteinander sowie im Muskel zusätzlich Cu mit Cd und Mo und Zn mit Cd. Die ebenfalls durchgeführten Korrelationen zwischen Pflanzen und Mäuseorganen sind im Anhang dargestellt (Tabelle 7.12).

Tabelle 3.17: Korrelationskoeffizienten von Cd, Cu, Mo und Zn in den Mäuseorganen Leber, Niere und Muskel bzw. zwischen den Organen untereinander.

Leber	Leber				Niere				Muskel			
	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn
Cd	1,00	0,82	0,72	0,81	0,34	0,39	0,26	0,38	0,70	0,68	0,61	0,65
Cu	0,82	1,00	0,81	0,93	0,36	0,46	0,34	0,44	0,65	0,67	0,60	0,67
Mo	0,72	0,81	1,00	0,76	0,29	0,45	0,42	0,41	0,50	0,56	0,58	0,59
Zn	0,81	0,93	0,76	1,00	0,21	0,32	0,18	0,31	0,54	0,55	0,49	0,55

Niere	Leber				Niere				Muskel			
	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn
Cd	0,34	0,36	0,29	0,21	1,00	0,75	0,68	0,73	0,63	0,55	0,59	0,55
Cu	0,39	0,46	0,45	0,32	0,75	1,00	0,85	0,96	0,67	0,67	0,58	0,69
Mo	0,26	0,34	0,42	0,18	0,68	0,85	1,00	0,84	0,54	0,56	0,52	0,58
Zn	0,38	0,44	0,41	0,31	0,73	0,96	0,84	1,00	0,66	0,64	0,55	0,65

Muskel	Leber				Niere				Muskel			
	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn
Cd	0,70	0,65	0,50	0,54	0,63	0,67	0,54	0,66	1,00	0,94	0,85	0,92
Cu	0,68	0,67	0,56	0,55	0,55	0,67	0,56	0,64	0,94	1,00	0,90	0,98
Mo	0,61	0,60	0,58	0,49	0,59	0,58	0,52	0,55	0,85	0,90	1,00	0,87
Zn	0,65	0,67	0,59	0,55	0,55	0,69	0,58	0,65	0,92	0,98	0,87	1,00

### 3.2.4.2 Anthropogener Faktor

Der Einfluss der menschlichen Aktivitäten auf die Metallkonzentrationen in der Umwelt ist ein wichtiger Parameter, um das Maß der Belastung der Ökosysteme zu verstehen. Um diesen Einfluss besser aufzeigen zu können, wurde der anthropogene Faktor (anF) berechnet. Er zeigt an, wie stark der Einfluss der menschengemachten Metallemissionen an den belasteten Probestellen im Vergleich zur Referenzstelle ist, wie stark also der natürliche Metallgehalt eines Systems durch zusätzlich eingebrachte Metalle verändert wurde. Er ist als Vielfaches der Metallkonzentration an der Referenzstelle angegeben (vgl. Kapitel 2.4.1, S.56). Dargestellt sind jeweils die höchsten erreichten anthropogenen Faktoren.

#### 3.2.4.2.1. Stäube/Böden

In Tabelle 3.18 sind die maximalen anthropogenen Faktoren der Luftstaub- und Straßenstaubproben sowie der Bodenproben aus Luxemburg und Deutschland dargestellt. Dabei diente für die Probestellen in Luxemburg die ländliche Region

Beckerich als „unbelastete“ Referenzstelle, für die Proben von der BAB 5 die Referenzstelle nahe Blankenloch.

Tabelle 3.18: Maximaler anthropogener Faktor der untersuchten Metalle in Luft- und Straßenstaub, sowie den oberen (0-10 cm) und unteren (10-30 cm) Bodenschichten in Luxemburg und Deutschland. Als Referenzstelle in Luxemburg diente hierbei die Probenstelle Beckerich. In Walferdange wurde keine Langzeitbestäubung durchgeführt

Metall	Esch-sur Alzette					Walferdange				BAB 5	
	Luft Lz.	Luft 24 h	Straßenst.	Ob.	Un.	Luft 24 h	Straßenst.	Ob.	Un.	Ob.	Un.
Cd	2,7	0,5	4,1	3,7	5,1	0,7	0,3	2,8	1,7	41,0	42,3
Cu	2,7	1,2	0,9	1,6	2,1	3,8	3,1	3,1	4,2	163,6	139,1
Mo	4,6	0,9	3,3	4,3	14,0	1,8	2,9	0,8	1,1	4,5	5,3
Pb	4,9	0,3	3,3	7,7	4,3	0,4	1,5	3,9	4,0	20,0	36,4
Sb	0,9	0,2	1,3	4,4	3,8	0,2	3,4	7,8	7,5	6,6	4,4
Zn	4,0	1,0	5,1	0,9	2,8	1,1	1,9	4,0	2,6	84,3	55,7
Pt	3,5	0,9	6,9	15,6	2,3	1,4	1,3	14,1	4,0	94,3	12,2
Rh	2,0	1,1	13,7	2,2	6,3	1,1	8,6	9,5	0,0	93,1	3,6

Luft Lz.: Luftstaub der Langzeitbeprobung

Luft 24h: Luftstaub der 24 h-Beprobung

Straßenst. Straßenstaub

Ob.: Obere Bodenschicht (0-10 cm)

Un.: Untere Bodenschicht (10-30 cm)

Der Vergleich zeigt, dass bei der Langzeitbeprobung des Luftstaubs deutlich höhere anthropogene Faktoren erreicht wurden, als bei der 24 h-Besprobung. Straßenstaub weist ähnliche anthropogene Faktoren auf wie die oberen bzw. unteren Bodenschichten der entsprechenden Stellen. Meist lagen in den oberen Schichten etwas höhere anF vor als in den Unteren. Die höchsten anF wurden an der BAB 5 gefunden. Je nach Metall waren die erreichten Faktoren jedoch bei allen Matrices verschieden. Pt und Rh wiesen jedoch oft im Vergleich zu den restlichen Metallen hohe anthropogene Faktoren auf (Straßenstaub, obere und untere Bodenschichten). An der BAB 5 wurden sogar anF von über 90 für Pt und Rh erreicht. Dieser Wert wurde nur noch von Cu, ebenfalls an der BAB 5, übertroffen. Dies weist auf eine extrem hohe Belastung mit diesen Metallen hin, so dass deren Werte stark über den Wert der Referenzstelle erhöht sind.

#### 3.2.4.2.2. Sedimente

Da für die Sedimente keine Referenzstelle zur Verfügung stand, wurden keine anthropogenen Faktoren errechnet. Es ist jedoch anzunehmen, dass in einem von Straßenabwässern unbelasteten Gewässer deutlich niedrigere Metallgehalte im Sediment vorliegen.

#### 3.2.4.2.3. Pflanzen

Auch die in Tabelle 3.19 dargestellten anthropogenen Faktoren für die beiden Pflanzenarten sind je nach Pflanzenart und Beprobungsjahr unterschiedlich. Sie fallen wiederum bei Pt und Rh am höchsten aus und werden nur von Sb in Schafgarbe aus dem Jahr 2005 übertroffen. Rh wies von den beiden Metallen die etwas geringeren Werte auf. Dies zeigt, dass nicht nur in der unbelebten Welt eine schlichte Deposition der Metalle stattfindet, sondern diese auch je nach Angebot aufgenommen werden können. Beide Pflanzenarten zeigen ähnlich hohe anthropogene Faktoren, auch der Verlauf der beiden Jahrgänge ist bei den meisten Metallen ähnlich.

Tabelle 3.19: Maximaler anthropogener Faktor der untersuchten Metalle in den Pflanzenproben von der BAB 5 aus den Jahren 2005 und 2006.

Metall	Wegerich		Schafgarbe	
	2005	2006	2005	2006
Cd	2,6	3,6	2,7	3,0
Cu	1,8	2,8	1,8	2,1
Mo	2,6	4,5	1,6	3,0
Pb	1,3	20,0	5,2	3,0
Sb	9,8	13,2	32,4	1,8
Zn	1,9	4,2	2,9	3,5
Pt	25,1	36,9	19,1	1,0
Rh	2,8	13,5	7,8	9,6

#### 3.2.4.2.4. Tiere

In Tabelle 3.20 sind die Ergebnisse der Berechnungen der anthropogenen Faktoren für die verschiedenen Metalle im Rotregenwurm zusammengefasst. Wie daraus hervorgeht, wiesen Pt und Rh in den Würmern an der Autobahn wieder die mit Abstand höchsten anthropogene Faktoren auf. Dies ist insofern bemerkenswert, da

diese beiden Metalle absolut gesehen, wie auch schon im Boden und den Pflanzen, in den geringsten Konzentrationen vorliegen. Die in wesentlich höheren Konzentrationen vorkommenden unedlen Metalle werden dagegen nur 3 bis maximal 13-fach über die Werte an der Referenzstelle angereichert, obwohl im Boden viel höhere Werte vorliegen. Dies trifft auch auf die essentiellen Metalle zu.

Tabelle 3.20: Maximaler anthropogener Faktor der Rotregenvurmproben an der BAB 5

Metall	Wurmgewebe
Cd	4
Cu	4
Mo	13
Pb	13
Sb	7
Zn	3
Pt	106
Rh	92

Aus Tabelle 3.21 geht hervor, dass die mit Abstand höchsten anthropogenen Faktoren in den untersuchten Mäuseorganen im Muskelgewebe gefunden wurden, während die beiden anderen Organe nur geringe anthropogene Faktoren aufweisen. Cd lag in der Leber der Mäuse von der BAB 5 sogar in geringerer Konzentration vor, als in den Lebern von der Referenzstelle. Die Niere wies etwas höhere anthropogene Faktoren auf, als die Leber.

Tabelle 3.21: Maximaler anthropogener Faktor der Mäuseorgane Leber, Niere und Muskel an der BAB 5

Metall	Leber	Niere	Muskel
Mo	1,2	1,3	21,3
Cu	1,0	2,7	9,8
Zn	1,0	3,1	7,7
Cd	0,7	1,8	16,2



### 3.2.4.3 Ökosystemtransfer

Pflanzen und Tiere können Metalle aufnehmen und sie deutlich über die Konzentrationen ihrer Umgebung hinaus in ihren Geweben anreichern. Diese Metalle werden biologisch verfügbar genannt. Werden sie tatsächlich aufgenommen und in die Gewebe eingelagert, so sind sie bioverfügbar. Um feststellen zu können, wie stark die verschiedenen Metalle von den Organismen aufgenommen und über das Umgebungsniveau angereichert wurden, wurde ein Anreicherungsfaktor errechnet (siehe Kapitel 2.4.2). Er gibt (im Gegensatz zum anthropogenen Faktor) an, wievielfach höher die Metallkonzentration im Gewebe im Vergleich zur Umgebung (selbe Entnahmestelle) ist. Ein Faktor  $> 1$  zeigt an, dass ein Metall tatsächlich aufgenommen und sogar über die Umgebungskonzentration angereichert wurde. Bei Faktoren  $< 1$  kann das Metall zwar ebenfalls aufgenommen worden sein, es wurde jedoch nicht über die Umgebungskonzentration hinaus angereichert (konzentriert).

#### 3.2.4.3.1. Boden-Pflanze-Transfer

Trägt man die Anreicherungsfaktoren der Pflanzen gegenüber dem Boden in Abhängigkeit von der Entfernung von der Fahrbahn auf, erhält man die in Abbildung 28 und Abbildung 29 dargestellten Kurven. In diesen Grafiken sind jeweils die Verläufe beider Pflanzenarten und Jahrgänge in einer Abbildung zusammengefasst.

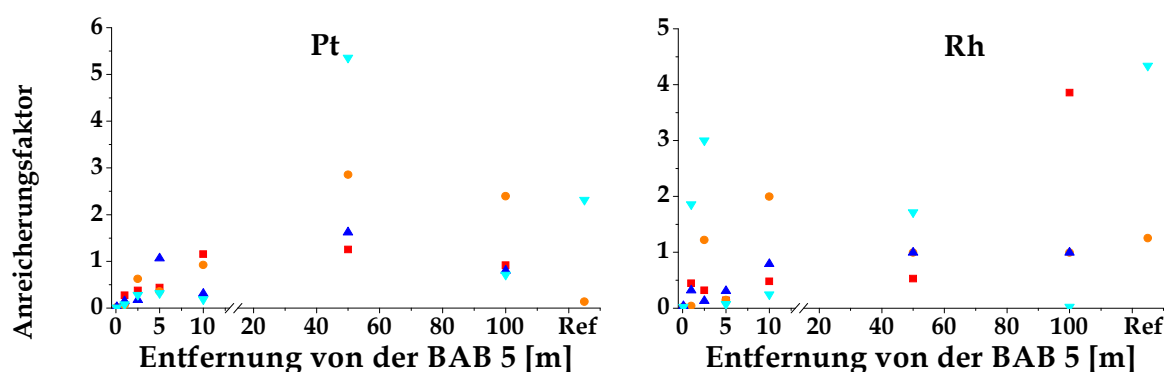


Abbildung 28: Anreicherungsfaktoren ( $C_{\text{Pflanze}}/C_{\text{Boden 0-10cm}}$ ) für Pt und Rh in Spitzwegerich und Schafgarbe in Abhängigkeit von der Entfernung von der Fahrbahn

- Wegerich 2005
- Wegerich 2006
- ▲ Schafgarbe 2005
- ▼ Schafgarbe 2006

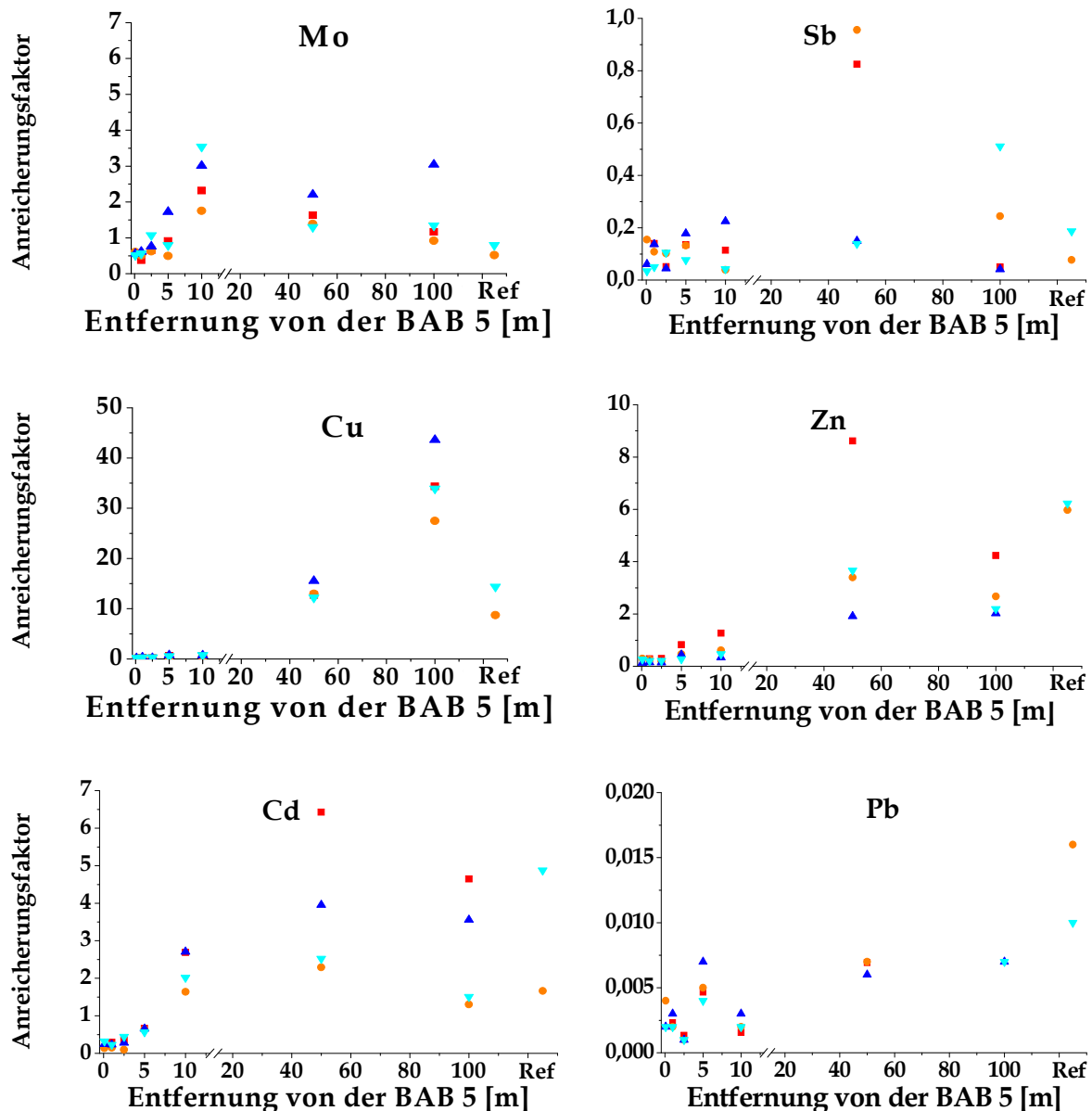


Abbildung 29: Anreicherungs faktoren ( $C_{\text{Pflanze}}/C_{\text{Boden 0-10cm}}$ ) für Mo, Sb, Cu, Zn, Cd und Pb in Spitzwegerich und Schafgarbe in Abhängigkeit von der Entfernung von der Fahrbahn

- Wegerich 2005
- Wegerich 2006
- ▲ Schafgarbe 2005
- ▼ Schafgarbe 2006

Da die Pflanzen hauptsächlich in den oberen Bodenschichten wurzeln, wurden die Anreicherungs faktoren gegen die Gehalte in dieser berechnet. Die Anreicherungs faktoren sind unter der Annahme berechnet und dargestellt, dass die Metallkonzentrationen im Boden an den Entnahmestellen der Pflanzen annähernd gleich hoch sind, wie die tatsächlich gemessenen Bodenwerte. Die Anreicherungs faktoren sind für beide Arten und Jahrgänge ähnlich, besonders bis zu

einer Entfernung von 10 m. Meist erfolgt bis dorthin ein leichter Anstieg der Anreicherungsfaktoren, danach weisen Pt, Mo und Sb wieder einen Abfall auf, während sie bei den restlichen Metalle weiter steigen oder gleich bleiben. Dies weist auf eine verstärkte Aufnahme der Metalle trotz sinkender Umgebungskonzentrationen hin. Die höchsten Anreicherungsfaktoren liegen bei Cu und Zn vor, der niedrigste bei Pb. Die Anreicherungsfaktoren von Pt und Rh liegen im Bereich essentieller Metalle wie Mo oder Zn.

#### 3.2.4.3.2. Boden-Wurm-Transfer

Berechnet man analog zu den Pflanzen die Anreicherungsfaktoren der Würmer gegenüber dem Metallgehalt in der oberen Bodenschicht und trägt sie gegen die Entfernung von der Fahrbahn auf, so erhält man die in Abbildung 30 und Abbildung 31 dargestellten Ergebnisse.

Zunächst stiegen wie bei den Pflanzen bei fast allen Metallen die Anreicherungsfaktoren bis 10 m Entfernung an, nur bei Cu und Sb blieben sie in diesem Bereich gleich. Wieder scheint die Waldgrenze an dieser Entfernung eine Rolle zu spielen. Den höchsten Anreicherungsfaktor wies Cd bei 100 m Entfernung mit einem AF von 66 auf. Die PGE Pt und Rh erreichten Anreicherungsfaktoren ähnlich den essentiellen Metalle Cu und Mo. Bemerkenswert ist besonders der steile und fast lineare Anstieg der AF bei Cd. Dieses Element scheint von den Würmern besonders stark aufgenommen und angereichert zu werden, während Sb und Pb fast überhaupt nicht aufgenommen und angereichert wurden.

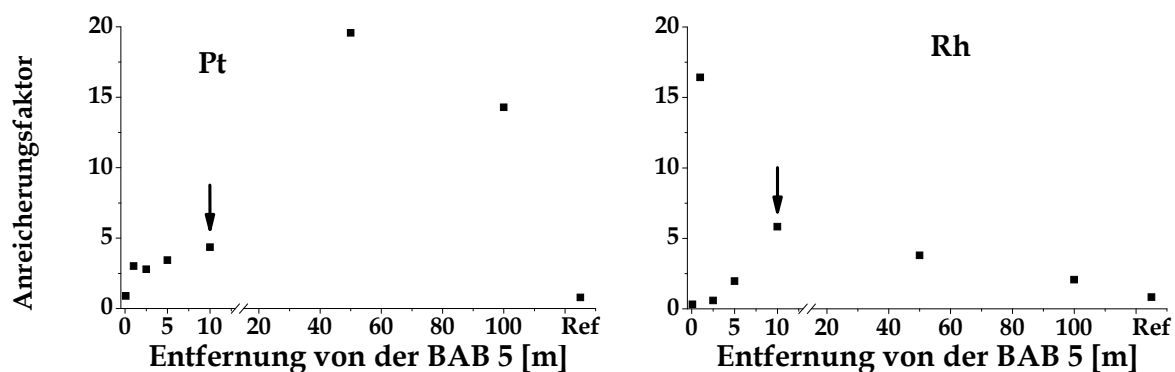


Abbildung 30: Anreicherungsfaktoren ( $C_{\text{Wurm}}/C_{\text{Boden 0-10cm}}$ ) für Pt und Rh im Wurmgewebe gegenüber dem Boden, in Abhängigkeit von der Entfernung von der Fahrbahn

↓: Waldgrenze

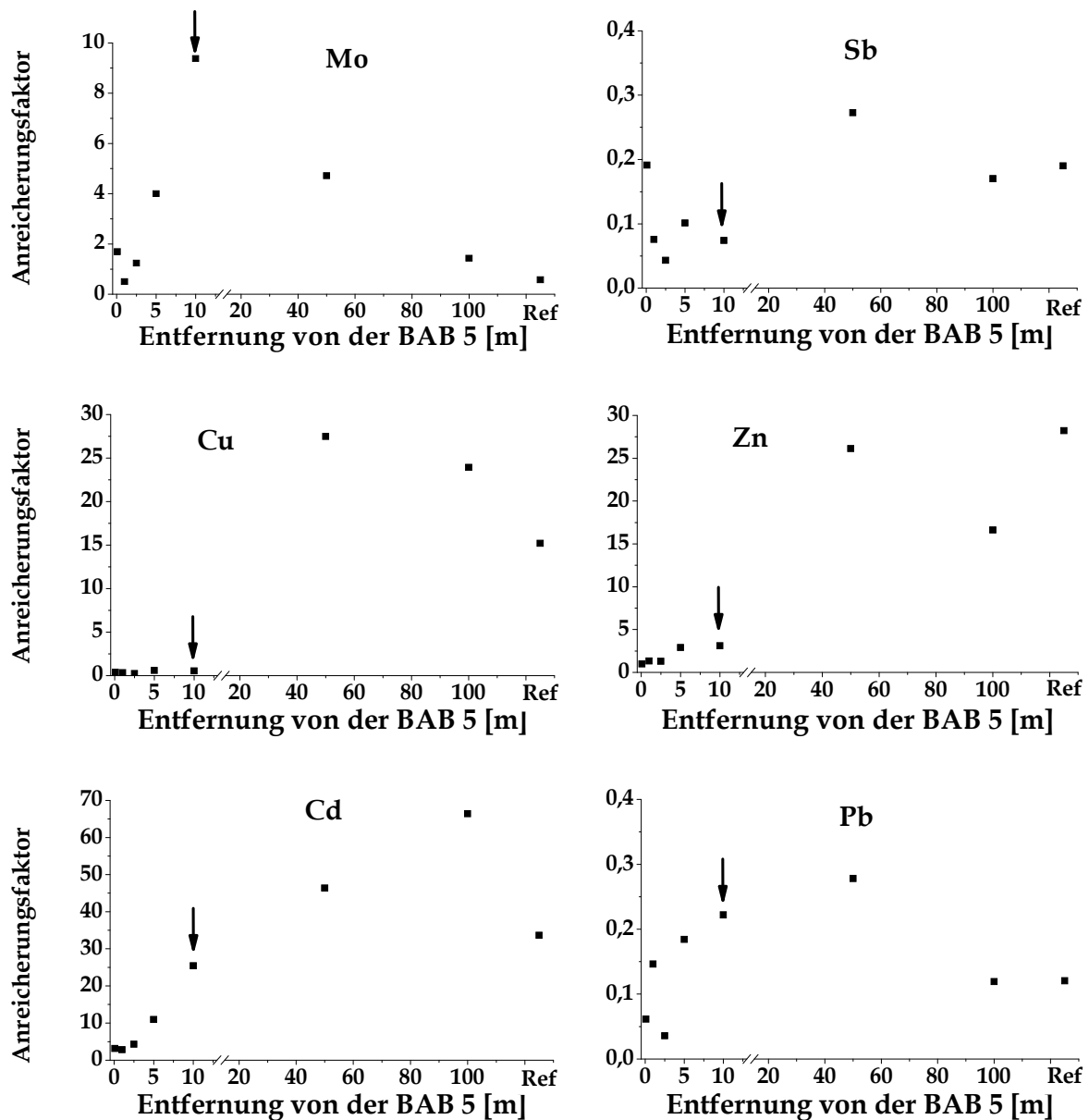


Abbildung 31: Anreicherungsfaktoren ( $c_{\text{Wurm}}/c_{\text{Boden } 0-10\text{cm}}$ ) für Mo, Sb, Cu, Zn, Cd und Pb im Wurmgewebe gegenüber dem Boden, in Abhängigkeit von der Entfernung von der Fahrbahn

↓: Waldgrenze

Es lassen sich auch Anreicherungsfaktoren zwischen den Pflanzen (als Nahrung) und dem Wurmgewebe berechnen, wobei wiederum von ähnlichen Belastungen der Pflanzen an den verschiedenen Probestellen ausgegangen wird. Bedingt durch die niedrigeren Metallkonzentrationen in den Pflanzengeweben im Vergleich zum Boden, fielen die Anreicherungsfaktoren in diesem Fall sogar meist noch höher aus. Die Daten hierzu finden sich im Anhang.

## 3.2.4.3.3. Boden-Maus-Transfer

Es sind nur Anreicherungsfaktoren der Metalle dargestellt, die in den Organen über der Nachweisgrenze lagen (vgl. Kapitel 3.2.3.2). Die Ergebnisse sind in Abbildung 32 wiedergegeben.

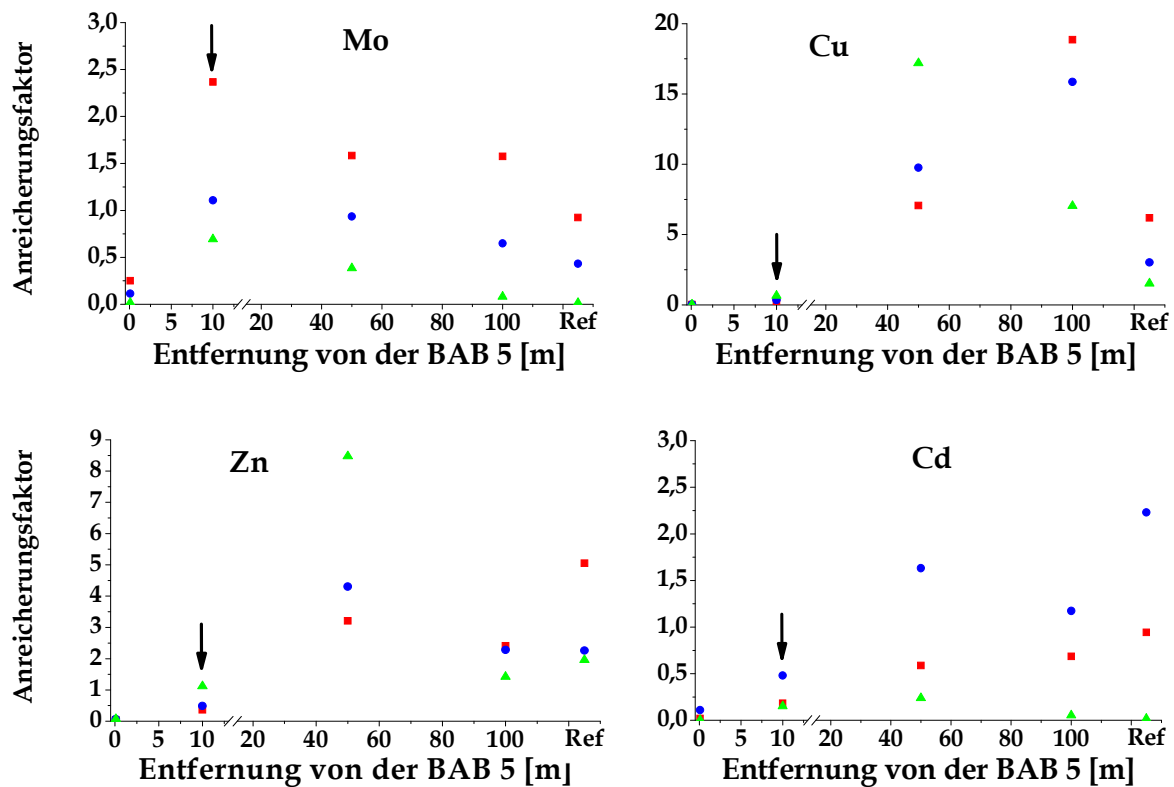


Abbildung 32: Anreicherungsfaktoren ( $C_{\text{Maus}}/C_{\text{Boden } 0-10\text{cm}}$ ) für Mo, Cu, Zn und Cd in den Mäuseorganen gegenüber dem Boden, in Abhängigkeit von der Entfernung von der Fahrbahn

- Leber
  - Niere
  - ▲ Muskel
- ↓: Waldgrenze

Entsprechend der absoluten Metallgehalte in den Organen, zeigen auch die Anreicherungsfaktoren hierin Unterschiede. Es ist allgemein nur ein sehr schwacher Einfluss der Entfernung auf die Anreicherungsfaktoren zu erkennen. Diese liegen auch deutlich unterhalb der bei den Würmern festgestellten. Während bei Cd die höchsten Anreicherungen in der Niere vorliegen, gefolgt von Leber und Muskel, weist Mo die höchsten Anreicherungsfaktoren in der Leber auf, gefolgt von Niere und Muskel.

Die Anreicherungsfaktoren zwischen den Mäuseorganen und Pflanzen als Nahrung sind im Anhang wiedergegeben. Allgemein liegen die Anreicherungsfaktoren dort zwischen 0 und 2.

In Abbildung 33 sind die untersuchten Matrices, deren Metallgehalte und die Anreicherungsfaktoren der vorliegenden Studie nochmals für die PGE Pt und Rh zusammengefasst.

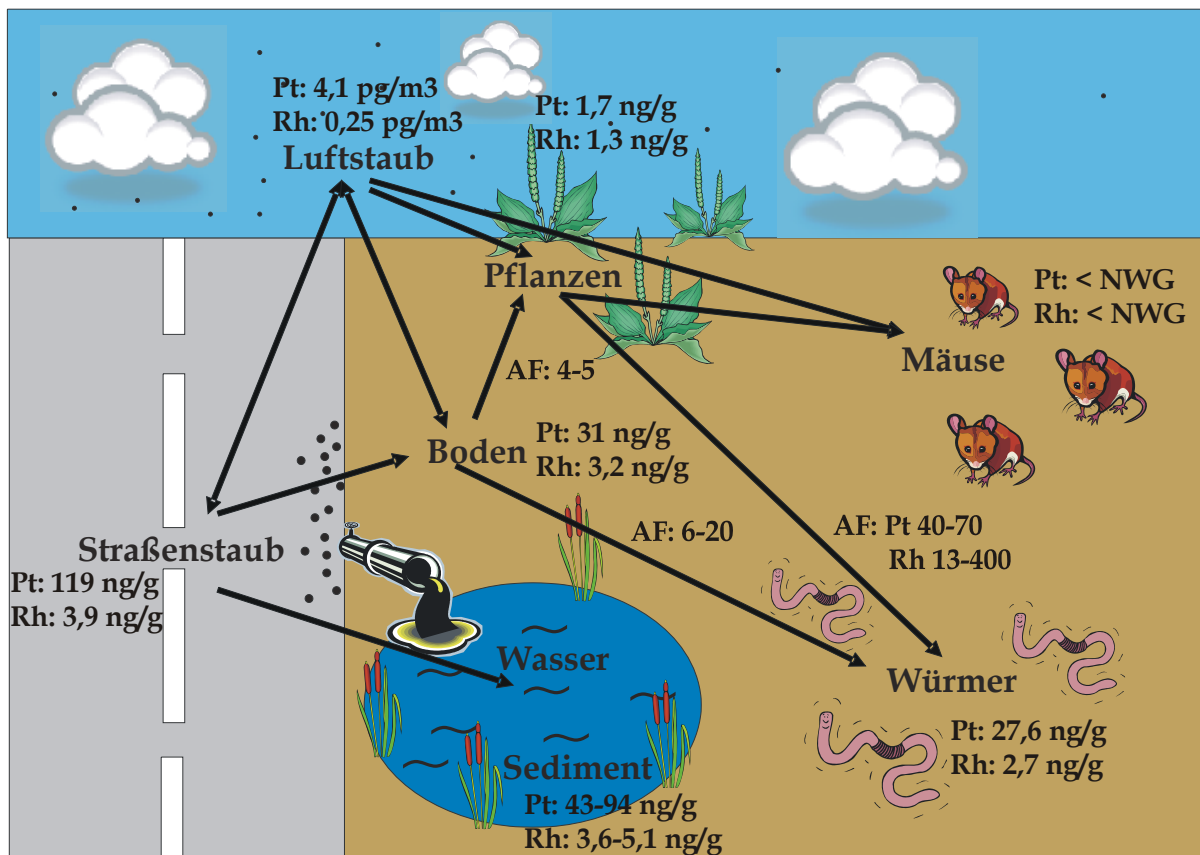


Abbildung 33: Untersuchte abiotische und biotische Matrices mit den jeweils festgestellten aktuellen Metallkonzentrationen, den wahrscheinlichen Weitergabewegen und den Anreicherungsfaktoren für Pt und Rh

### 3.3 Cytotoxizitätsversuche mit Darmepithelzellen

Für diese Versuche wurden menschliche Darmepithelzellen mit unterschiedlichen Konzentrationen der Metalle Pt, Pd, Rh, Mo, Sb, Cu, Zn, Cd, Pb und Cr exponiert. Cr ist ein toxisches Metall und ein typischer Inducer für ROS. Zusätzlich sind die relativen Vitalitäten der ebenfalls getesteten Anionenkontrollen dargestellt.

#### 3.3.1. Vitalitätsversuche

Die Vitalität der Zellen nach Schwermetallexposition wurde über den prozentualen Anteil der lebenden Zellen im Vergleich zur Kontrolle ermittelt. In den Abbildung 34 und Abbildung 35 werden die relativen Vitalitäten (in %) im Vergleich zu den Kontrollen bei den untersuchten Metallen dargestellt.

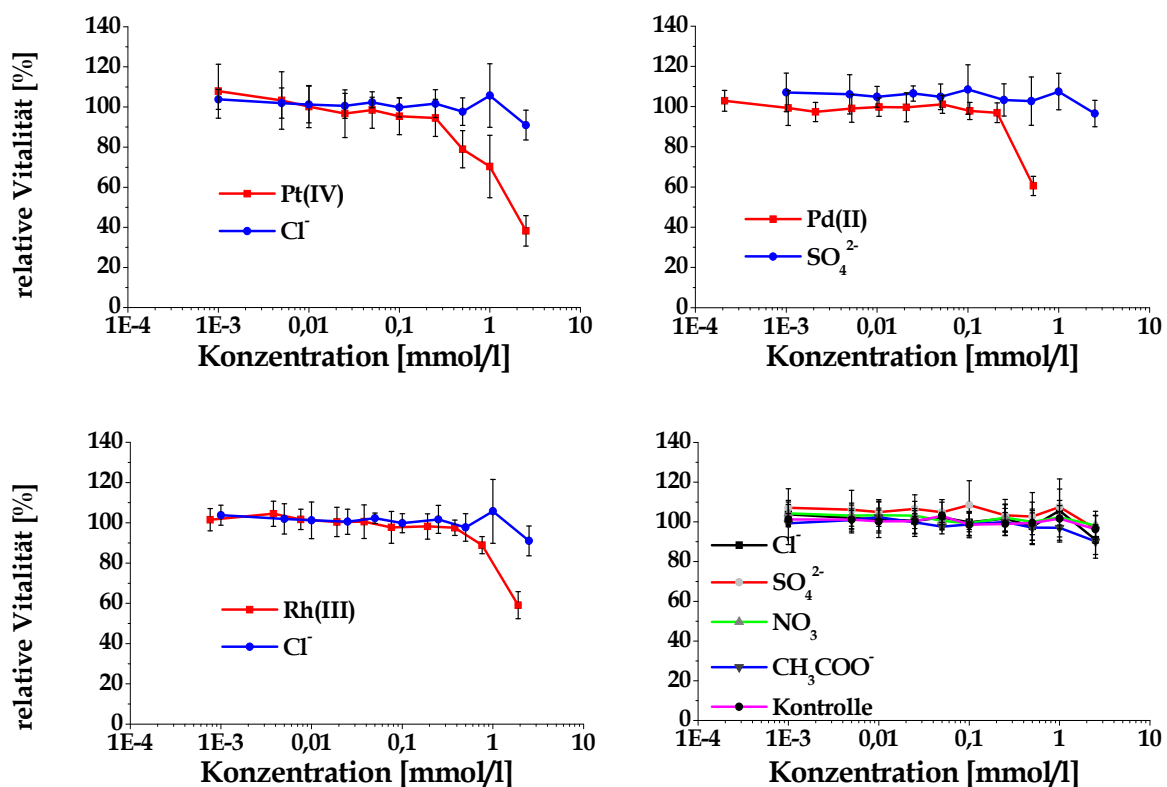


Abbildung 34: Relative Zellvitalitäten ( $n=8$ ;  $\bar{x} \pm SD$ ) nach Exposition mit Pt, Rh, Pd und den Anionenkontrollen in Abhängigkeit von der Expositionskonzentration

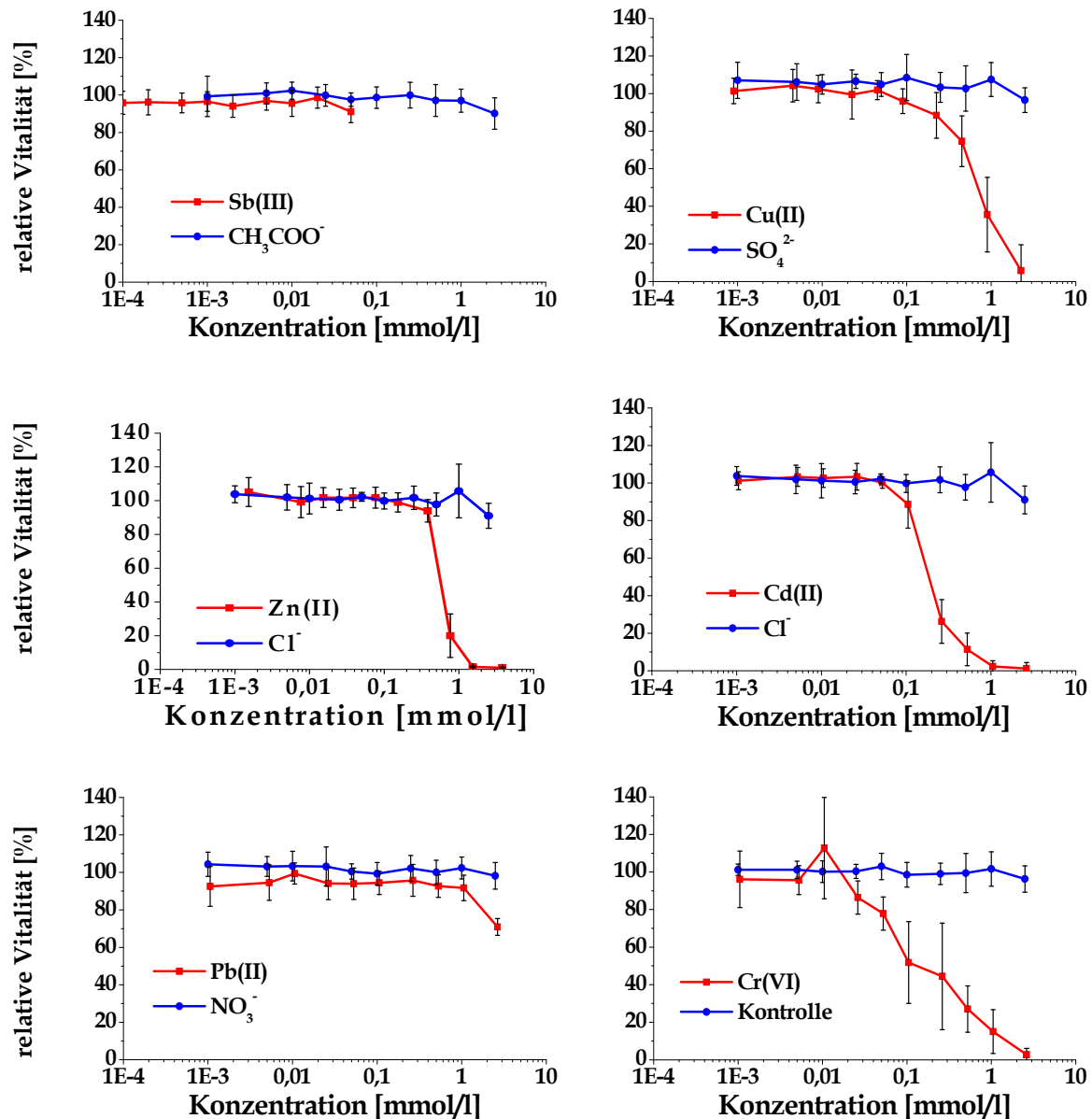


Abbildung 35: Relative Zellvitalitäten ( $n=8$ ;  $\bar{x} \pm \text{SD}$ ) nach Exposition mit Sb, Cu, Zn, Cd, Pb und Cr in Abhängigkeit von der Expositionskonzentration

Die  $\text{LC}_{50}$  von Pd, aber auch Pt liegen hierbei im gleichen Bereich wie bei Cd oder Cr, wobei auch die LOEC ähnliche Werte aufweisen. Dies lässt bereits eine hohe Toxizität dieser Metalle vermuten. Rh hingegen ist ähnlich toxisch wie Zn, beginnt jedoch erst bei deutlich höheren Konzentrationen zu wirken. Die eingesetzten Kontrollsubstanzen, zur Überprüfung der Anionentoxizität zeigten hierbei keine Schädigungen der Zellen im eingesetzten Konzentrationsbereich. Sb zeigte keine Reaktionen. Nach abnehmender Giftigkeit (steigender  $\text{LC}_{50}$ ) sortiert, ergibt sich aus diesen Daten folgende Reihe:





Nach steigender LOEC geordnet, ergibt sich folgende Reihe:

$$\text{Cr} < \text{Cd} = \text{Pt} = \text{Cu} = \text{Zn} < \text{Pd} = \text{Rh} < \text{Pb} < \text{Sb}$$

In Tabelle 3.22 sind die LC<sub>50</sub>, bezogen auf 24 h und die Konzentrationen aufgeführt, bei denen sich die Vitalität der Expositionsgruppe statistisch signifikant von der Kontrollgruppe unterscheiden. Sie stellt die Konzentrationen dar, bei der gerade noch ein signifikanter Effekt festgestellt werden kann (Lowest Observed Effect Concentration, LOEC)

Tabelle 3.22: LC<sub>50</sub> und LOEC der verschiedenen Metalle im Vitalitätstest

Metall	LC <sub>50</sub> [mmol/l]	LOEC [mmol/l]
Pt	0,95	0,5
Rh	1,7	2,5
Pd	0,8	0,5
Cd	0,8	0,25
Cr	0,9	0,05
Cu	1,1	0,5
Pb	5,9	2,5
Sb	-	-
Zn	1,5	0,5

### 3.3.2. Reaktive Sauerstoffspezies

In einem weiteren Test wurde die Fähigkeit der Metalle, ROS in den Zellen zu induzieren untersucht. Hierbei wird die Menge der induzierten ROS im Vergleich zur Anionenkontrolle angegeben. In Abbildung 36 und Abbildung 37 werden die relativen Zunahmen an reaktiven Sauerstoffspezies (in %) im Vergleich zur Kontrolle (Zellen ohne Exposition) bei den untersuchten Metallen dargestellt.

Aus diesen Ergebnissen kann der Anstiegswert (AsF, siehe Kapitel 2.3.3.2) berechnet werden, der während der Exposition erreicht wurde. Er stellt den Anstieg der ROS-Zunahme im Vergleich zur ROS-Zunahme der Kontrolle dar. Diese Daten sowie die LOEC, ab der ein signifikanter ROS-Anstieg im Vergleich zur Anionenkontrolle feststellbar war, sind in Tabelle 3.23 zusammengefasst. Hierbei ist der maximal erreichte Anstiegswert jedes Elements angegeben.

Wie in Abbildung 36 und Abbildung 37 zu erkennen ist, zeigte sich im Untersuchungsbereich nur bei Pt und Pd ein Sättigungsniveau. Bei Rh, Cu und Cr sind die maximalen ROS-Anstiege noch nicht erreicht, so dass die ermittelten AsF noch nicht als Maximalwerte angesehen werden können. Neben einem starken absoluten Effekt weist Pt mit 0,005 mmol/L die niedrigste LOEC auf. Auch Pd und Rh sind bei deutlich niedrigeren Konzentration aktiv, als das absolut gesehen am stärksten wirkende Cr. Sb, Zn, Cd und Pb weisen im getesteten Konzentrationsbereich keinerlei Wirkung auf, ebenso wie die Anionenkontrollen.

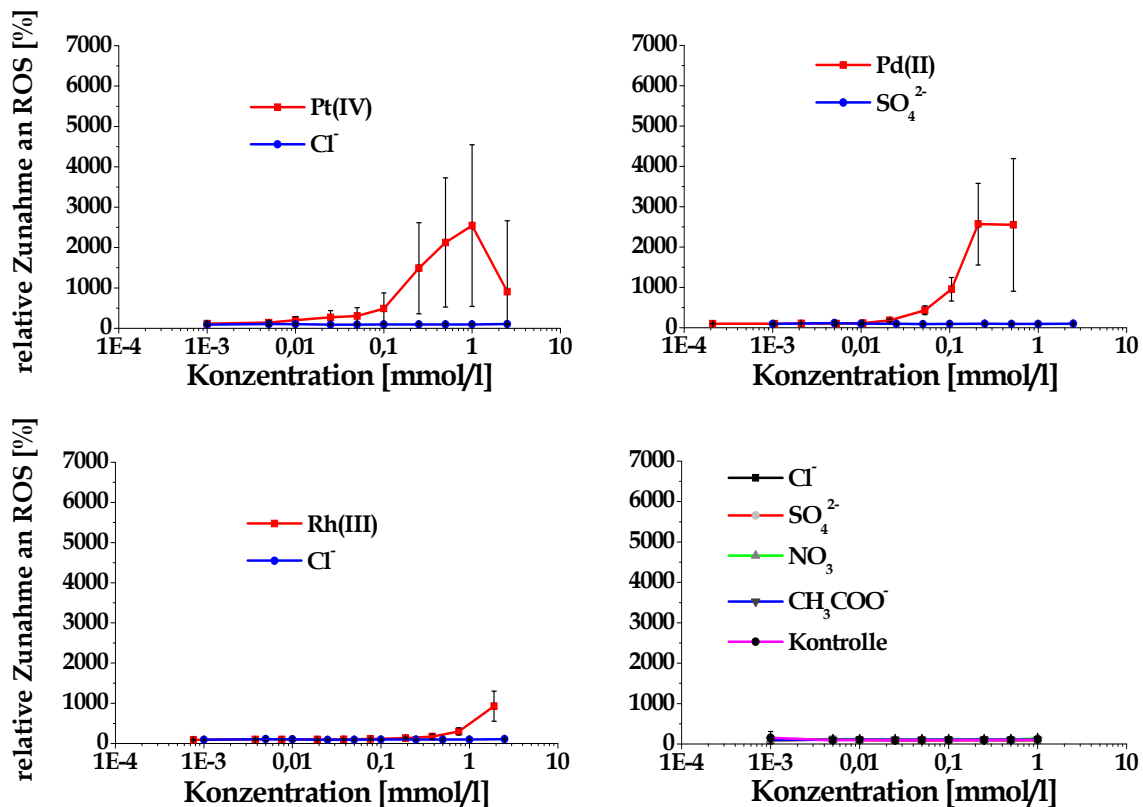


Abbildung 36: Relative Zunahme an ROS ( $n=8$ ;  $\bar{x} \pm SD$ ) im Vergleich zur Kontrolle während der Exposition mit Pt, Rh, Pd bzw. den Anionenkontrollen in Abhängigkeit von der Expositionskonzentration

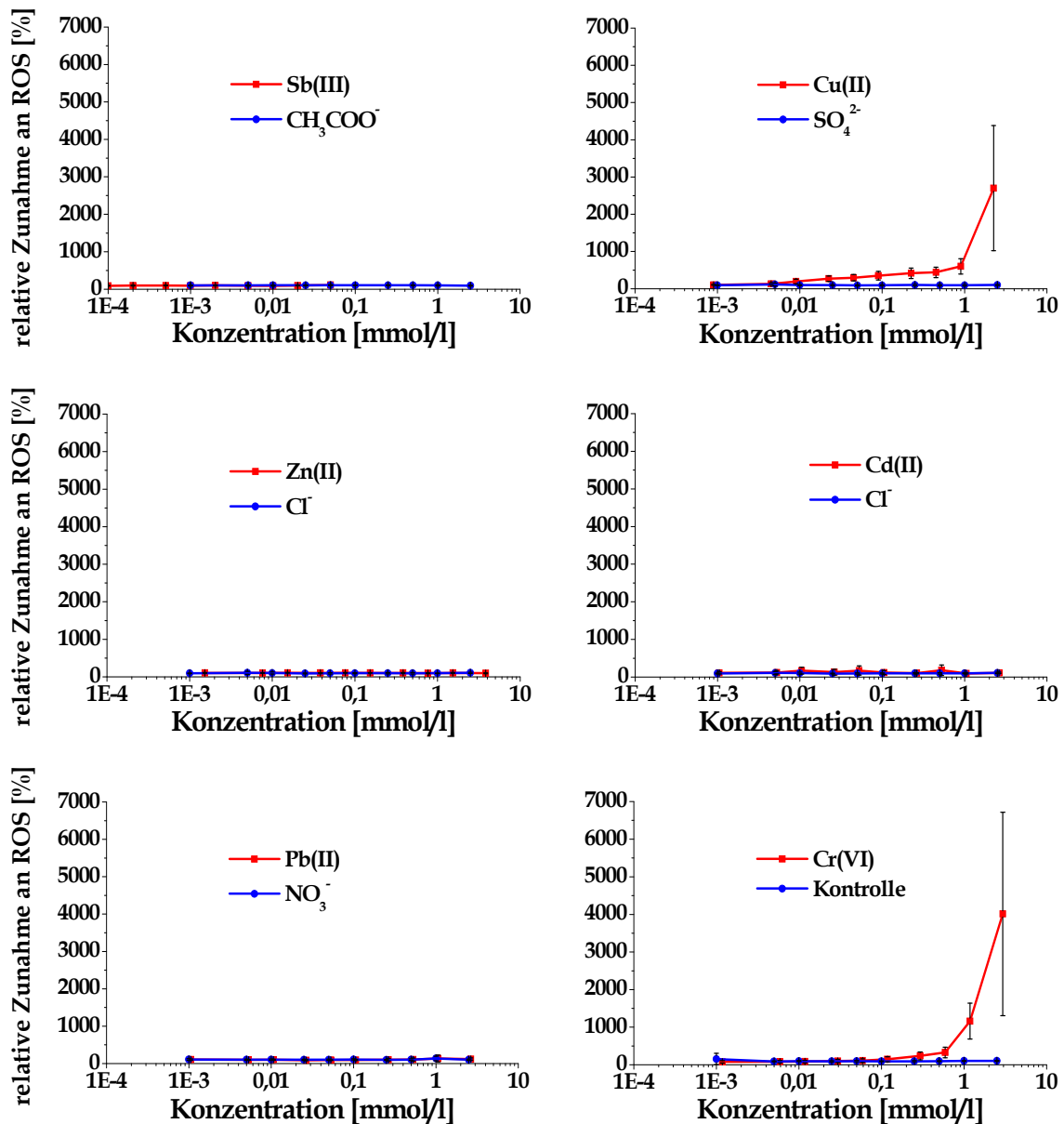


Abbildung 37: Relative Zunahme der ROS-Konzentrationen ( $n=8$ ;  $\bar{x} \pm \text{SD}$ ) im Vergleich zur Kontrolle während der Exposition von Sb, Cu, Zn, Cd, Pb und Cr in Abhängigkeit von der Expositionskonzentration

Nach der Stärke der ROS-Induktion in den HT29-Zellen werden die Metalle in folgende Reihe mit abnehmendem Potential gebracht:

$$\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pd} = \text{Pt} \gg \text{Rh}$$

Aus den Ergebnissen der Versuche ergibt sich auch folgende zunehmende Reihe für die LOEC (vgl. Tabelle 3.22)

$$\text{Pt} < \text{Cu} < \text{Pd} < \text{Rh} = \text{Cr}$$

Bei beiden Reihenfolgen sind die PGE als relativ potente Induktoren für die Produktion von ROS in Zellen erkennbar. Das Vermögen ROS zu induzieren liegt dabei in ähnlichen Größenordnungen wie bei Cu und Cr.

Diese Ergebnisse erlauben, in Verbindung mit den Resultaten aus den Vitalitätsversuchen Rückschlüsse auf ein relativ hohes toxisches Potential der PGE. Dabei erwiesen sich Pt und Pd als stärker und bei niedrigeren Konzentrationen wirkenden Elemente unter den PGE, während Rh deutlich schwächer wirkte, jedoch immer noch stärker als Pb bzw. Sb. In diesem Zusammenhang und in Anbetracht der niedrigen LOEC muss die bisher als vernachlässigbar eingestufte Toxizität der PGE in der Umwelt neu bewertet werden.

Tabelle 3.23: Maximal erreichter Anstiegsfaktor, sowie LOEC der mit den einzelnen Elementen exponierten Zellen

Metall	Maximaler Anstiegsfaktor	LOEC [mmol/l]
Pt	25	0,005
Rh	9	0,25
Pd	26	0,03
Sb	-	-
Cu	27	0,01
Zn	-	-
Cd	-	-
Cr	40	0,25
Pb	-	-

## 4 Diskussion

### 4.1 Analytik

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene analytische Verbundverfahren, bestehend aus Probenvorbereitung und Detektion, eingesetzt. Diese waren für die (Ultra)-Spurenanalytik der PGE bzw. unedler Schwermetalle in kleinen Mengen organischer und anorganischer Materie angepasst.

#### 4.1.1. Probenvorbereitung

Der Probenaufschluss hat in der Spurenanalytik eine große Bedeutung (Ostapczuk 1994). Um die meist festen, aber auch flüssigen Proben einer Untersuchung für die Analytik zugänglich zu machen, ist eine Vielzahl von Aufschlussverfahren gebräuchlich. Diese sind nötig, um die Metalle in eine für die entsprechende Analytik geeignete Form zu überführen. Je nach Metall und der dafür nötigen Analysenmethode, sind unterschiedliche Aufschlussverfahren unumgänglich, um die für die Messung erforderlichen Rahmenbedingungen zu erreichen. Deshalb sind an die Aufschlussverfahren hohe Anforderungen geknüpft wie die Vollständigkeit des Aufschlusses und die Verwendung möglichst geringer Mengen hochreiner Chemikalien, um die Blindwerte gering zu halten.

In der vorliegenden Arbeit kamen der Hochdruckaufschluss (HPA), der Mikrowellengestützte Aufschluss (MW) und der Königswasseraufschluss (KW) zum Einsatz

Die am häufigsten angewandten Methoden dienen alleine der vollständigen Auflösung der enthaltenen Metalle. Für einige spezielle Analysenverfahren müssen jedoch auch noch störende Begleitsubstanzen möglichst vollständig entfernt werden. In einer Vielzahl Untersuchungen hat sich konzentrierte Salpetersäure als für den Aufschluss biologischer Proben sehr gut geeignet herausgestellt (Sures & Reimann 2003; Thielen et al. 2004; Wijnhoven et al. 2007, Würfels et al. 1989 a & b).

Sures et al. (1995) entwickelte bereits vor Jahren einen für kleine Gewebemengen (< 200 mg) geeigneten HNO<sub>3</sub>-basierten mikrowellenunterstützten Aufschluss. Es kann davon ausgegangen werden, dass beim Mikrowellenaufschluss ebenso wie beim konventionellen Druckaufschluss im wesentlichen Reaktionsprodukte der

Aminosäuren Tryptophan, Phenylalanin, Histidin, Methionin sowie der doppelt ungesättigten Linolsäure als Matrix in der Lösung verbleiben, welche auf die spätere Messung mit AAS und ICP-MS keinen Einfluss hat (Sures 1996). Bei pflanzlichen Proben ist ein Zusatz von 30 %-igem Wasserstoffperoxid hilfreich (Bunluesin et al. 2007; Hooda et al. 2008; Kos et al. 1996). Diese Reagenzien tragen bei der Messung via ICP-MS nicht wesentlich zu spektralen Interferenzen bei (Ostapczuk 1994). Mineralische Proben können durch die Zugabe von Salzsäure oder Flusssäure in einem königswasserähnlichen Aufschluss gelöst werden (Bocca et al. 2003; Garcia & Millan 1994; Morton et al. 2001). Vereinzelt werden auch Perchlorsäurehaltige Aufschlüsse eingesetzt (Gomez et al. 2005).

Die Mikrowellentechnik bietet gegenüber traditionellen Trocken- oder Nassveraschungsmethoden einige Vorteile. Durch die Verwendung von PFA-Gefäßen besteht eine geringe Gefahr von Glasbruch und Säureverpuffungen. Wegen der raschen Aufheizung mittels Mikrowellen kann der Aufschluss in deutlich kürzerer Zeit erfolgen und es ist möglich, viele Aufschlüsse und damit Proben auf einmal zu bearbeiten. Der Einsatz zur Bestimmung unedler Schwermetalle mittels ET-AAS oder ICP-MS bietet sich deshalb an und wird vielfach eingesetzt (Fliegel et al. 2004; Kos et al. 1996; Sures et al. 1999; Whiteley & Murray 2005 a & b). Da die Mikrowellengeräte über einen Computer gesteuert werden, ist eine geregelte Energiezufuhr bei gleichzeitiger Druckkontrolle möglich, was in einem gleichmäßigen Aufschluss resultiert. Die Mikrowellentechnik hat aus den genannten Gründen eine weite Verbreitung.

Für elektrochemische Detektionsverfahren wie die ACSV ist die vollständige Zerstörung der organischen Matrix Voraussetzung (Würfels et al. 1989 c). In etlichen Untersuchungen hat sich der Hochdruckaufschluss als die am Besten für die Platin/Rhodiumanalytik mittels Voltammetrie geeignete Aufschlussmethode herausgestellt (Alt et al. 1988, 1994, 2001; Kümmerer et al. 1999; Messerschmidt et al. 1992, 2000; Ostapczuk 1994, Zimmermann 2002). Da bei diesem Verfahren die organischen Bestandteile der Probe bei sehr hohen Temperaturen mit stark oxidierenden Säuren verascht werden, sind anschließend keine oberflächenaktiven Substanzen mehr in der Probe vorhanden, die störende Einflüsse haben könnten. Versuche mit anderen Aufschlussverfahren wie Mikrowellenaufschlüssen oder Königswasseraufschlüssen brachten in dieser Hinsicht unbefriedigende Ergebnisse.

Verschiedene Stoffe in den Aufschlusslösungen können bei der Detektion eines Elements erheblich stören. Für die PGE-Analytik mittels Voltammetrie sind hier die bereits genannten oberflächenaktiven organischen Substanzen zu nennen, die mit einem leistungsfähigen Aufschluss zu entfernen sind (vgl. Kapitel 2.1.1.1 und 2.1.2.1).

Für andere Messverfahren zur PGE-Analytik sind jedoch eine Reihe von Möglichkeiten zur Matrixabtrennung und auch Anreicherung beschrieben. Vielfach wird die Nickelsulfid-Dokimasie eingesetzt, um bei der PGE-Analyse die störende Matrix abzutrennen (Cubelic et al. 1997; Zereini et al. 1997 a, Claus et al. 1999), für die jedoch relativ große Probenmengen nötig ist. Deshalb wird diese Methode meist für geologische Proben eingesetzt. Da solche Mengen besonders bei organischen Proben in der aktuellen Studie nicht zur Verfügung standen, musste auf diese Methode verzichtet werden. Durch den hohen Chemikalienaufwand ist auch die Gefahr der Kontamination erhöht.

Pflanzenaufschlüsse können mittels der Tellur-Mitfällung von Störelementen gereinigt werden (Morcelli et al. 2005; Ojeda & Rojas 2007). Weiterhin existieren eine Reihe von Chromatographie- und Ionenaustauscherverfahren, mit denen Störelemente entfernt und/oder die zu analysierenden Elemente angereichert werden können (Al-Bazi & Chow 1984; Clark 1986; Garcia & Millan 1994; Mosbaek et al. 2003; Parent et al. 1996). Liegen die PGE in höheren Konzentrationen vor, wie oft nach Expositionsversuchen oder an stark belasteten Standorten, sind Anreicherungsverfahren jedoch nicht notwendig.

Für mineralische Proben die auf ihre Gehalte an unedlen Metallen untersucht werden sollen, wird häufig ein klassischer Königswasseraufschluss eingesetzt. Es handelt sich hierbei um ein weithin anerkanntes und in einer europäischen Industrienorm (EN 13346) beschriebenes, oft angewandtes Verfahren. Es stellt für die anschließende Detektion der unedlen Metalle mit AAS oder ICP-MS eine geeignete Vorbereitung dar. Dabei ist zu beachten, dass es sich hierbei nicht um einen Totalauschluss handelt, für den in der Regel ein Zusatz von Flusssäure (HF) nötig ist. Die mit diesem Verfahren erhaltenen Probenlösungen weisen meist noch unaufgeschlossene Bodenbestandteile auf. Diese können noch gebundene Metalle enthalten. Ein Vergleich von Total- und Königswasseraufschlüssen erbrachte jedoch für eine Vielzahl von Elementen sehr gute Übereinstimmungen (Hornburg & Luer 1999). Deshalb und da es sich beim Königswasseraufschluss um ein allgemeines Standardverfahren zum Aufschluss anorganischer Proben handelt kann er als geeignet für die vorliegende Untersuchungen angesehen werden. Auch die Ergebnisse der Messungen von Referenzböden bestätigen seine gute Eignung.

#### 4.1.2. Detektion

Im Rahmen der Arbeit wurde verschiedene Detektionsmethoden eingesetzt: ET-AAS, ICP-MS und ACSV. Bei diesen Methoden handelt es sich um sehr sensitive und weit verbreitete Detektionsverfahren.

Die adsorptive kathodische Voltammetrie ist eine von vielen Autoren erfolgreich für die Ultraspurenanalytik von Platin und Rhodium eingesetzte Methode (Barefoot 1997; Haus et al. 2007 a; Kolodziej et al. 2007; Locatelli 2007; Sures et al. 2002). Die Bestimmung von Pt mittels der Voltammetrie basiert auf einer vor gut 20 Jahren von einigen Autoren veröffentlichten Methode (Shu & Zeng 1983; Vandenberg & Jacinto 1988; Zhao & Freiser 1986), welche zunächst nur für wässrige Lösungen eingesetzt wurde. Mit der Zeit wurde jedoch das Verbundverfahren HPA & Voltammetrie von verschiedenen Arbeitsgruppen zur Analyse von Pt in organischen und umweltrelevanten Materialien angewandt (Alt et al. 1994; Hoppstock & Alt 2000; Hoppstock et al. 1989; Messerschmidt et al. 1992; Zimmermann et al. 2001). Bergerow & Dunemann (1999) setzten sie für den Nachweis umweltrelevanter Konzentrationen von Platin in Körperflüssigkeiten ein.

Etwas später wurde die Möglichkeit beschrieben, auch niedrige Rh-Konzentrationen in wässriger Lösung mittels Voltammetrie zu bestimmen (Hong et al. 1994). Diese Methode wurde dann schnell von anderen Autoren zur Bestimmung von Rh in verschiedenen Matrices nach Aufschluss mit dem HPA beschrieben. (Alt et al. 2001; Helmers & Mergel 1997; Hoppstock & Alt 2000; León et al. 1997).

Besonders Umweltproben und hier vor allem organische Proben, die im Allgemeinen nur sehr geringe Mengen der PGE enthalten, können mit anderen gängigen Methoden wie ICP-MS, AAS oder Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) ohne vorherige Anreicherung nicht analysiert werden. Nur die sehr niedrigen Nachweisgrenzen der Voltammetrie genügen diesen Ansprüchen, insbesondere, wenn die Probenmenge limitiert ist, wie dies oft bei organischen Freilandproben der Fall ist.

Die ACSV (Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry) gilt heute als etablierte Technik zur Pt-Bestimmung im Spuren- und Ultraspurenbereich. Im Gegensatz zur ICP-MS ist für die Voltammetrie jedoch ein besonderes Aufschlussverfahren notwendig, da sie sehr empfindlich auf in der Probe verbliebene oberflächenaktive Substanzen reagiert. Dies und der relativ geringe Probendurchsatz, bedingt durch eine lange Messdauer, sind die Nachteile der Voltammetrie. Im Gegensatz hierzu sind die relativ geringen Kosten pro Probe und natürlich die sehr hohe Empfindlichkeit zu nennen, welche im ng/L- Bereich liegt (Henze 2003). Da in der vorliegenden Untersuchung



hauptsächlich Freilandproben mit erwartungsgemäß niedrigen Gehalten an Pt und Rh analysiert wurden, war hier die Voltammetrie gegenüber anderen Analysemethoden im Vorteil.

Zur Detektion der unedlen Metalle diente die Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma. Sie ist in vielen Labors weltweit heute die am häufigsten eingesetzte routinemäßige Analysemethode für eine Vielzahl von Anwendungen und Elementen im anorganischen Bereich (Kim et al. 1998; Lough et al. 2005; Sures & Reimann 2003; Thielen et al. 2004; Ward & Savage 1994). Besonders die schnelle Messung und die große Breite des Analysenspektrums, gekoppelt mit meist sehr guten Nachweisempfindlichkeiten für viele Elemente erklären den weit verbreiteten Einsatz.

Ein Nachteil besteht im möglichen Auftreten von Interferenzen zwischen den eigentlich zu analysierenden Metallen und im Plasma entstehenden Molekülkomplexen bei dieser Methode (z.B. Gomez et al. 2000), besonders bei niedrig auflösenden Quadrupol-Geräten (Krachler et al. 1998). Diese sind zwar je nach Element und der in der Probe vorherrschender Matrix oft mathematisch entfernbar, jedoch wird die Nachweisgrenze dabei angehoben. Einige Elemente, wie Palladium, sind jedoch so stark mit Interferenzen behaftet, dass die ICP-MS für niedrige Konzentrationen, wie sie in der Umwelt vorkommen, ohne aufwändige vorherige Matrixentfernung und Pd-Anreicherung keine geeignete Analysemethode darstellt. Für die Untersuchung der herkömmlichen Schwermetalle, die in der vorliegenden Studie interessierten, stellt die ICP-MS jedoch eine genaue, schnelle und sichere Messmethode dar.

Neben der ICP-MS stellt die ET-AAS eine von vielen Autoren erfolgreich eingesetzte Detektionsmethode dar (Fang et al. 2005; Garcia & Millan 1994; Manalis et al. 2005, Ogunsola et al. 1994). Besonders die guten Nachweisgrenzen und die geringen Kosten sprechen für dieses Gerät. Die direkte Analyse von Lösungen mit einem hohen Matrixanteil kann zu erhöhten Hintergrundsignalen und daraus folgend Messungenauigkeiten führen. Auch wird die Lebensdauer des Graphitrohrs verkürzt (Wood et al. 1990). Der große Vorteil der elektrothermalen AAS ist deshalb die steuerbare Temperatur des Graphitrohrs. Durch diese Möglichkeit der stufenlosen Einstellung des Graphitrohrs, wird eine Entfernung störender Begleitsubstanzen vor der Atomisierung erreicht, was eine bessere Nachweisgrenze erlaubt. In der vorliegenden Arbeit wurden diese Probleme durch Verdünnung mit bidestilliertem Wasser gelöst. Nachteilig wirkt sich die relativ lange Messdauer pro Element im Vergleich zur ICP-MS aus. In der vorliegenden Studie wurde die ET-AAS als Vergleichsgerät eingesetzt, um für einige ausgewählte Elemente die gemessenen Konzentrationen der unterschiedlichen Messverfahren gegenüber zu stellen.

#### 4.1.3. Validierung der Analytik

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der eingesetzten analytischen Verbundverfahren wurden verschiedene Parameter wie die Nachweisgrenze, Wiederfindung und Präzision ermittelt.

Für Pt und Rh ist die ACSV nach HPA das nachweisstärkste Verbundverfahren (Henze 2003; Zimmermann 2002). Die Nachweisgrenzen liegen hierbei für Pt laut Literatur im ng/L Bereich, in der aktuellen Studie konnten Nachweisgrenzen von 0,05 ng/g für Pt und 0,03 ng/g für Rh, bezogen auf 0,3 g Trockensubstanz erreicht werden. Diese Werte liegen im Bereich der von Zimmermann angegebenen 0,01 bzw. 0,1 ng/g für Pt bzw. Rh mit dem gleichen Verbundverfahren, jedoch deutlich unter den bei Zimmermann (2002) für die Verbundverfahren Mikrowellenaufschluss und ICP-MS und Mikrowellenaufschluss und ET-AAS angegebenen Werten von 0,3 bzw. 150 ng/g bei Pt und 0,05 und 8 ng/g bei Rh. Klueppel et al. (1998) und Nygren et al. (1990) fanden gute Übereinstimmungen zwischen ACSV und ICP-MS bei der Messung von Pt. Allgemein kann man sagen, dass die Analysenmethoden umso besser in ihren Ergebnissen übereinstimmen, je höher die Gehalte in den Proben sind. So fanden Helmers & Mergel (1997) bei einem Analytikvergleich für Rh mit Pflanzen bei Werten < 10 ng/g beim Verbundverfahren HPA/ICP-MS doppelt so hohe Werte wie bei HPA/ACSV, während die Werte bei höheren Konzentrationen besser übereinstimmten. Da wegen der zu erwartenden sehr niedrigen Belastungen der gesammelten Proben nur die nachweisstärksten Detektionsmethoden zum Einsatz kommen konnten, wurde für die PGE-Analytik die Kombination HPA und Voltammetrie gewählt. Die Präzisionen für Pt und Rh wurde aus Messungen des Wurmgewebes und von Bodenproben errechnet. Sie waren bei beiden Metallen gut. Es kann also von einer richtigen Detektion dieser Metalle in den verschiedenen Proben ausgegangen werden.

Die Nachweisgrenzen der unedlen Metalle nach Detektion mit den Verbundverfahren HPA/ICP-MS, MW/ICP-MS und KW/ICP-MS liegen im Bereich der bei Zimmermann (2002) für diese Metalle festgestellten Werte. Die niedrigsten Nachweisgrenzen wiesen dabei die Verbundverfahren HPA/ICP-MS bzw. MW/ICP-MS bei den organischen Proben auf, während bei KW/ICP-MS die Nachweisgrenzen meist ein bis zwei Größenordnungen höher lagen. Dies warf jedoch aufgrund der deutlich höheren Probenmengen und der meist hohen Metallkonzentrationen keine Probleme auf.

Die Überprüfung der Richtigkeit der PGE-Analyse in biologischen Matrices ist schwierig, da für diese Materialien keine Standardreferenzmaterialien existieren. Aus

diesem Grund wird häufig auf die Methode zurückgegriffen, Probematerialien mit bekannten PGE-Gehalten zu dotieren und diese dann zu analysieren. Auf diese Weise kann jedoch nur der Verlust der zugesetzten PGE während des Verfahrens bestimmt werden. Die Richtigkeit kann nicht überprüft werden, da systematische Fehler nicht ausgeschlossen werden können. Ein weiteres Problem hierbei ist die Tatsache, dass die PGE in löslicher Form zugegeben werden, während sie in der Probe in stark gebundener Form vorliegen. Im in dieser Arbeit durchgeführten Dotierungsversuch zur Wiederfindung löslicher PGE in Grünkohlproben konnten Wiederfindungen von 116 % bei Pt und 105 % bei Rh erreicht werden.

Solange keine zertifizierten Referenzmaterialien vorhanden sind, kann demnach eine Ergebnisskontrolle nur durch Intermethodenvergleiche durchgeführt werden. Diese sind jedoch sehr aufwändig und ein großes Problem für die PGE-Analytik in organischen Proben. Die in dieser Arbeit eingesetzte voltammetrische Pt-Bestimmung wird anhand solcher Ringversuche mehrerer Labors regelmäßig zertifiziert und ist zudem seit vielen Jahren erprobt (Alt et al. 1994; Hoppstock & Alt 2000; Messerschmidt et al. 1992).

Das anorganische Referenzmaterial BCR-723, ein Straßenstaub, kann zur Überprüfung der Analytik eingesetzt werden. Noch unveröffentlichte Ergebnisse von Haus (2009) zeigen sehr gute Wiederfindungen zwischen 80 und 100 % für das auch so in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Verbundverfahren HPA/ACSV. Niemela et al. (2005) untersuchten auch verschiedene Mikrowellenaufschlussverfahren mit anschließender ICP-MS-Detektion auf ihre Tauglichkeit zur Untersuchung von PGE in BCR-723. Bei fast allen Methoden handelte es sich hierbei um Totalaufschlüsse, welche HF enthielten, wobei sich Wiederfindungen von beinahe 100 % ergaben. Auch ein Königswasseraufschluss ohne HF in der genannten Studie ergab hohe Wiederfindungen, wobei jedoch eine andere Säurezusammensetzung als bei dem in der vorliegenden Studie praktizierten HPA-Aufschluss eingesetzt wurde.

Zimmermann (2002) zeigte auch für Rh eine gute Richtigkeit des Verbundverfahrens HPA/ICP-MS. Diese Resultate, in Verbindung mit den guten Wiederfindungen bei den Dotierungsversuchen mit Grünkohl und den bisher gemachten Erfahrungen mit diesem Verbundverfahren zeigen, dass der HPA-Aufschluss mit anschließender voltammetrischer Detektion ein für die Ultrapurenanalytik der PGE geeignetes Verfahren ist.

Für die in dieser Studie untersuchten unedlen Metalle existieren jedoch im Gegensatz zu den PGE Referenzmaterialien für alle untersuchten Matrices. Diese wurden mit den jeweils für diese Matrix eingesetzten Verbundverfahren aufgeschlossen

und entsprechend analysiert. Hierbei ergaben sich die recht guten Wiederfindungen die meist zwischen 70 und 110 % lagen. Zn im IAEA-407 Fischgewebe wies mit 58 % eine nicht ausreichende Wiederfindung auf, während dieses Element in einem anderen Fischgewebe (DORM-2) jedoch eine gute Übereinstimmung mit dem zertifizierten Werte zeigte. Es kann deshalb trotzdem von einem geeigneten Verbundverfahren ausgegangen werden.

Bei den pflanzlichen Proben wies Sb eine schlechte Wiederfindung auf, wobei jedoch der zertifizierte Wert im Referenzmaterial deutlich niedriger war, als die Nachweisgrenze für dieses Metall, so dass sich die niedrige Wiederfindung von 56 % dadurch erklärt. Bei den Bodenproben zeigten alle untersuchten Metalle gute Wiederfindungen im Bereich zwischen 70 und 110%. Auch die Messungen einiger Metalle mit verschiedenen Analysenmethoden ergaben gute Übereinstimmungen der ermittelten Werte.

Bei der Voltammetrie und den Messungen mit der ET-AAS wurde zur Kalibrierung die Standardaddition eingesetzt (vgl. Jackwerth 1982). Da bei dieser Methode die Matrixbestandteile von Probe und Kalibrierlösung gleich sind, treten die gleichen physikalischen Matrixeffekte auf, die sich dadurch leicht eliminieren lassen. Bei den Messungen mit der ICP-MS wurden wässrige Kalibrierungen durchgeführt, da nicht genügend Probenmaterial für eine Standardaddition vorhanden war. Da jedoch die Proben vor der Messung meist ebenfalls sehr stark verdünnt wurden, kann von einer quasi-wässrigen Lösung ausgegangen werden, wodurch eine wässrige Kalibrierung als geeignet erscheint. Die guten Wiederfindungen der Referenzmaterialien bestätigt dies.

Die Präzision unterscheidet sich für die verschiedenen Verbundverfahren und auch Metalle teilweise erheblich. Für den Verbund aus Königswasseraufschluss und ICP-MS wurde keine Präzision errechnet, da hier mit Dreifachmessungen zu wenige Daten vorlagen. Die anderen Verbundverfahren, bei denen mehr Messungen durchgeführt wurden, zeigen durchgängig hohe Präzisionen an. Nur bei Metallen, die an oder nahe bei der Nachweisgrenze liegen, sind die Präzisionen etwas schlechter.

Die statistischen Untersuchungen zu signifikanten Unterschieden sind bei den meisten Proben bzw. Messwerten nur eingeschränkt von Nutzen, da die zugrunde liegende Anzahl Messungen mit meist  $n=3$  nur gering war. Deshalb wurden Unterschiede oft als nicht signifikant getestet, obwohl die Mittelwerte dieser Proben deutlich unterschiedlich waren.

Die beschriebene Überprüfung der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Verbundverfahren ergab, dass die Methoden zuverlässige Ergebnisse liefern. Das

Verbundverfahren aus Hochdruckaufschluss und adsorptiver kathodischer Voltammetrie ermöglicht es, Pt und Rh in Umweltproben im unteren ng/g-Bereich kostengünstig nachzuweisen (Zimmermann 2002), der Arbeitsaufwand ist hierbei jedoch relativ groß. Eine ebenfalls kostengünstige und schnelle Nachweismethode stellt das Verbundverfahren MW & ICP-MS dar. Neben einem schnellen Probendurchsatz ermöglicht dieses Verfahren auch die Multielementanalyse der Materialien. Für die PGE in biologischen Materialien ist zur Ergebniskontrolle dringend ein Referenzmaterial nötig, welches die sehr aufwändige und schwierige, jedoch dringende Überprüfung der Analyseverfahren etwas erleichtert.

## 4.2 Freilanduntersuchungen

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Vielzahl anorganischer und organischer Matrices auf ihre Metallgehalte untersucht. Hierbei kamen Luftstaub, Straßenstaub, Boden, Sedimente und Wasser, Pflanzen und Tiere zur Beprobung.

### 4.2.1. Probenahme

Die Luftstäube wurden mit einem etablierten Gerät und nach einer von der LUBW seit langem für die Erfassung von Luftstäuben angewandten Verfahren gesammelt. Denkbare Kontaminationsmöglichkeiten sind hier besonders die verwendeten Filter. Das Filtermaterial selbst ist seit Jahren bei der LUBW im täglichen Gebrauch im Einsatz, und wird ständig auf den Eigengehalt untersucht. Hierbei ergeben sich stets niedrige Werte.

Bei der Beprobung der Straßenstäube muss darauf geachtet werden, dass durch die Beprobungstechnik keine zusätzliche Verunreinigung stattfinden. Diese wären zum Beispiel durch den Einsatz von Metall-Kehrschaufeln und unvorsichtige Handhabung möglich.

Die Böden in Deutschland wurden gemeinsam mit einem in dieser Beprobungstechnik erfahrenen Mitarbeiter der LUBW an der Dauerbeobachtungsstelle an der BAB 5 entnommen. Handhabungsfehler können somit weitgehend ausgeschlossen werden. Die Entnahme mittels eines Drehbohrers ermöglicht die Gewinnung von Bohrkernen, die nur eine geringe Vermischung der Schichtungen aufweisen. Durch Entnahme mehrerer Proben einer Entfernung an nah beieinander liegenden Stellen und Vereinigung zu einer Mischprobe, konnten eventuell auftretende

Spitzenwerte, wie sie bei Entnahme an nur einer Stelle, z.B. durch Metallteile/Bauschutt auftreten könnten, verringert werden. Auch möglicherweise auftretende Vermischungen der Schichtungen beim Entnehmen wurden auf diese Weise abgemildert. Die Entnahmemethode der Bodenproben orientierte sich an der seit vielen Jahren praktizierten Vorgehensweise der LUBW an dieser Stelle, was nicht zuletzt die Vergleichbarkeit mit älteren hier gewonnene Messwerten gewährleistet. In Luxemburg wurden die Bodenproben von den Mitarbeitern des Umweltamtes des Großherzogtums Luxemburg nach dem gleichen Verfahren entnommen.

Zur Probengewinnung von pflanzlichen Materialien für die Metallanalytik wird in der Literatur eine Reinigung des gewonnenen Pflanzenmaterials durch gründliches Abspülen mit deionisiertem Wasser empfohlen. Djingova et al. (2003) beschreiben eine Abnahme der Metallkonzentrationen hierdurch um das 2- bis 3- fache im Vergleich zu ungewaschenen Pflanzen und auch Ward & Savage (1994) beschreiben eine starke Abnahme der Werte in gewaschenen Pflanzen, Obst und Gemüse. Daher wurde die Pflanzen auch in der vorliegenden Arbeit gründlich abgespült, um anhaftende Staub/Schmutzpartikel möglichst gut zu entfernen. Eine Verringerung des aufgenommenen Metallanteils in der Pflanze sollte dadurch nicht vorkommen, solange die Zellen nicht verletzt werden. Auch die anschließende Trocknungsprozedur ist von mehreren Autoren in vergleichbarer Weise beschrieben worden, ebenso wie das Homogenisieren zu feinem Material (Kolodziej et al 2007).

Der Regenwurmfang nach der Thielemannschen Oktettmethode (Thielemann 1986) ist in der Literatur als praktikable Methode beschrieben. Aber auch der Fang mittels Ausgraben mit einem Spaten und absammeln der Würmer ist als gut durchführbar beschrieben (van Vliet et al. 2005). Der Vorteil der Oktettmethode gegenüber dem Ausgraben ist die geringere Gefahr, die Würmer zu verletzen oder zu durchtrennen. Ein weiterer Vorteil besteht in der schnellen und unkomplizierten Handhabung, zusätzlich wird das natürliche Bodengefüge nur minimal verändert.

Durch die acht eingesetzten Elektroden mit separater Stromversorgung wird im Boden ein elektrisches Feld erreicht, dem alle Würmer, unabhängig von ihrer Position im Boden, im gleichen Maße ausgesetzt sind. Dies gewährleistet ein gleichmäßiges Austreiben aller Würmer. Nachteilig wirkt sich aus, dass die Bodenfeuchte und sonstigen Bodenbeschaffenheiten innerhalb bestimmter Parameter liegen sollten, um ein erfolgreiches Arbeiten überhaupt zu ermöglichen. Als alternative Methode zum Fang von Regenwürmern ist das Austreiben mit Formaldehyd beschrieben (Callaham & Hendrix 1997; Lukkari et al. 2004; Terhivuo 1982). Diese Methode wurde jedoch aus

Umweltschutzgründen und wegen einer möglichen Kontamination der Würmer abgelehnt.

Der Fang von Mäusen mit Totschlagfallen hat den Vorteil, dass keine Flucht der Tiere mehr möglich ist, wie sie bei lebenden Tieren besonders beim Umsetzen in den Transportbehälter leicht vorkommen kann. Als großer Nachteil ist jedoch die mangelnde Selektivität anzusehen. Diese ist zwar auch bei den Lebendfallen gegeben, hier hat dies jedoch keine Auswirkungen auf die Tiere, da sie wieder freigelassen werden können. Auch bieten Lebendfallen einen gewissen Schutz der gefangenen Tiere gegen Räuber, was bei Totschlagfallen nicht der Fall ist.

#### 4.2.2. Güte der Matrices

Die Untersuchung von Luftstaub zur Erfassung der Schwermetallbelastung der Luft ist ein gängiges Verfahren, welches in vielen Ländern von einer Vielzahl Forschern eingesetzt wird (z.B. Bocca et al. 2003; Manalis et al. 2005; Rauch et al. 2006; Samara & Voutsas 2005; Whiteley & Murray 2003). Hierbei wird meist Feinstaub (Particulate Matter: PM) mit einem aerodynamischen Durchmesser von 10 µm bzw. 2,5 µm (PM<sub>10</sub> bzw. PM<sub>2,5</sub>) untersucht, da dieser lungengängig ist und somit eine direkte Bedrohung für den Menschen darstellt. Aus diesem Grund wurde auch in der aktuellen Studie die Metallgehalte dieser Größenfraktion untersucht. Wichtig ist in diesem Zusammenhang auch, dass die gesammelten Staubmengen mit dem gefilterten Luftvolumen verbunden werden können. Dies wird im vorliegenden Fall durch einen konstanten Luftstrom und das protokollierte Luftvolumen gewährleistet.

Auch Böden sind eine gängige Matrix zur Untersuchung von Schwermetallbelastungen (z.B. Blok 2005; Farago et al. 1998; Morcelli et al. 2005; Riga-Karandinos et al. 2006). Dabei können je nach Fragestellungen unterschiedliche Flächen, Tiefen oder auch Entfernungen von Emissionsquellen beprobt werden. Auch die Überprüfung jahreszeitlicher Änderungen ist möglich. Da im Allgemeinen große Mengen Probe gesammelt werden können, ist diese Matrix auch für materialintensive Analysenmethoden (z.B. Nickelsulfid-Dokimassie) geeignet. Da an der BAB 5 bereits langjährigen Metalluntersuchungen durchgeführt wurden, ist eine Einordnung der aktuell gewonnenen Daten in bisherige Untersuchungen gut möglich.

Straßenstäube bilden einen Übergang zwischen Luftstaub und Böden. Sie sind oft aufwändiger in größeren Mengen zu beproben, weisen jedoch meist sehr hohe Schadstoffgehalte auf (z.B. Farago et al. 1998; Kim et al. 1998; Lesniewska et al. 2004 a). Dadurch können auch niedriger konzentrierte Substanzen noch nachgewiesen werden.

Aus den untersuchten Matrices Luft- und Straßenstaub sowie Bodenproben gelangen die Schwermetalle auch in Gewässer. Aus diesem Grund wurden Sedimente und Wasserproben eines Sickerbeckens an der E29/44 im Südwesten von Luxemburg Stadt untersucht. Bei einem Regenereignis werden mit den ersten 50 % des ablaufenden Wassers 60- 70 % der Schwermetalle transportiert (Barbosa & Hvitved-Jacobson 1999). Diese Metallfracht gelangt über Sammelsysteme in Sickerbecken, wo sich der Schadstoffanteil über Ablagerungs- und Ausfällungsreaktionen im Wasser erniedrigt. Die ausgefällten Metalle reichern sich im Sediment an und lassen diese Matrix dadurch als besonders geeignet für die Detektion sonst niedrig konzentrierter Metalle erscheinen.

Ein wichtiger Punkt bei der Untersuchung von Schwermetallen in Pflanzen ist die Wahl des untersuchten Gewebes. Im Allgemeinen sind die Konzentrationen in den Wurzeln am höchsten, gefolgt von den Stängeln und Blättern, in Blüten bzw. Früchten sind meist nur geringe Werte zu finden (Kolodziej et al. 2007; Lesniewska et al. 2004 a & b; Upadhyay & Tripathi 2006; Ward & Savage 1994). In der vorliegenden Studie wurden bei beiden Pflanzenarten die Blätter untersucht, so dass man von gleichen Ausgangsbedingungen ausgehen kann. Blattmaterial wurde im Vergleich zu Wurzeln ausgewählt, weil es leicht in größeren Mengen zu sammeln ist, die Pflanzen sich wieder erholen können und es leichter gründlich zu reinigen ist.

Der Rotregenwurm (*Lumbricus rubellus*) ist ein oft in Schwermetalluntersuchungen verschiedener Standorte eingesetzter Organismus (Burgos et al. 2005; Hobbelen et al. 2006 a & b; Lukkari et al. 2004; Ngu et al. 2006; Veltman et al. 2007 b; Vijver et al. 2003, 2005 a & b). Von verschiedenen untersuchten Wurmarten reicherte *L. rubellus* Metalle am stärksten an (van Vliet et al. 2005), während Kamitani & Kaneko (2007) für Lumbriciden geringere Anreicherungen feststellten, als für andere Würmer. Aufgrund seiner epigäischen Lebensweise (Vijver et al. 2007) stellt er einen guten Akkumulationsindikator für oberflächennahe bzw. auf die Oberfläche eingetragene Schadstoffe dar. Er hat ein weites Verbreitungsgebiet, kommt häufig vor und ist deshalb leicht in ausreichenden Mengen zu fangen. Die Aufnahme von Schwermetallen ist zum einen über die Nahrung denkbar, aber auch direkt aus dem umgebenden Substrat über die Haut. Vijver et al. (2003, 2005 a) beschreiben die Aufnahme von Schwermetallen über die Nahrung als vernachlässigbar im Vergleich zur Aufnahme über die Haut. Auch der Vegetationstyp hat keinen Einfluss auf die Metallgehalte im Wurmgewebe (Vijver et al. 2007). Da Würmer in direktem Kontakt mit der Kontaminationsquelle (Boden) stehen, eignen sie sich gut, um mögliche Anreicherungen zu untersuchen. In terrestrischen Ökosystemen besitzt der



Aufnahmeweg von Stoffen über die Nahrung sonst eine höhere Bedeutung als über das Umgebungsmedium (Luft) (Fent 2003).

Statistische Tests ergaben, dass die Gruppen der Tiere der verschiedenen Probestellen als gleich angesehen werden können. Einzig zwischen den Tieren der Referenzstelle und jenen aus 0,1 m Entfernung wurden signifikante Unterschiede bei Länge und Gewicht festgestellt, bei letzterem auch zwischen den Tieren von 10 m Entfernung und jenen von 0,1 m Entfernung. Diese Unterschiede sind wahrscheinlich auf die verschiedenen Beprobungszeiträume und das dadurch andere Verhältnis alter zu jungen Tieren zurück zu führen.

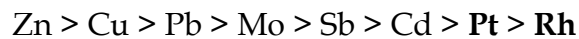
Die Gelbhalsmaus (*Apodemus flavicollis*) ist eine häufige, in Mitteleuropa weit verbreitete Art, die stark an Wälder gebunden ist und sich von Sämereien, Bucheckern, Eicheln und niederen Tieren ernährt (Stichmann & Kretschmar 2005). Wegen dieses großen Nahrungsspektrums und den guten Fangmöglichkeiten an den Probestellen, wurde diese Art ebenfalls für das passive Monitoring verwendet. Auch andere Autoren setzten diese Art, oder die nahe verwandte Waldmaus (*A. sylvaticus*) bereits zur Untersuchung der Metallverteilung ein (Kramarova et al. 2005; Rogival et al. 2007 a & b; Wijnhoven et al. 2007). Auch hier ergaben statistische Tests, dass die Gruppen sich nicht voneinander unterscheiden. Ein deutlicher Unterschied zwischen den Probestellen ist jedoch beim Verhältnis männlicher zu weiblichen Mäusen zu erkennen. Da aus den Sektionsdaten jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Geschlecht und der Länge bzw. dem Gewicht der einzelnen Mäuse hervorgeht, unabhängig von der Entfernung, kann davon ausgegangen werden, dass das Geschlecht keinen Einfluss auf die Untersuchungen hat.

Laut Vukicevic-Radic et al. (2006) haben männliche Gelbhalsmäuse einen Aktionsradius von durchschnittlich 625 m<sup>2</sup>, weibliche von 551 m<sup>2</sup>. Schwarzenberger & Klingel (1995) geben sogar Gebiete von 3800 m<sup>2</sup> bzw. 3600 m<sup>2</sup> für Männchen bzw. Weibchen außerhalb der Paarungszeit an, wobei sich die einzelnen Territorien stark überlappen können. Hieraus lässt sich schließen, dass die an den Entnahmestellen gefangenen Mäuse nicht notwendigerweise auch dort direkt lebten, da die Abstände der Fallen zueinander kleiner waren, als die Aktionsradien der Mäuse. Deshalb sind gewisse Überschneidungen bei den Entnahmestellen möglich.

### 4.2.3. Metallgehalte in den Umweltkompartimenten

#### 4.2.3.1 Luftstaub

Im Luftstaub wurden die niedrigsten Metallgehalte aller untersuchten Matrices gemessen. Dabei liegt die folgende Reihenfolge mit abnehmender Konzentration vor:



Es fällt auf, dass die 24 h-Bestaubungen oft deutlich höhere Metallkonzentrationen aufweisen als die Langzeitbestaubungen. Problematisch bei der Bewertung der 24 h-Proben ist die geringe gesammelte Staubmenge, durch welche das eingesetzte Verbundverfahren bei vielen Elementen (z.B. Rh, Sb, Pb) trotz niedriger Nachweisgrenzen an die Grenzen der Anwendbarkeit stößt. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass die Langzeitproben die allgemein vorherrschenden Bedingungen besser repräsentieren als die 24 h-Proben, so dass hauptsächlich sie im Folgenden diskutiert werden.

Einen großen Einfluss auf die Staubmenge und deren Zusammensetzung haben die Jahreszeiten (Whiteley & Murray 2003). Im Winter liegen eher niedrigere Staubmengen vor als im Sommer (Whiteley & Murray 2003). Die Langzeitbeprobungen wurden in den Wintermonaten durchgeführt, die 24 h-Beprobungen eher im Sommer. Schäfer et al. (1999) führen kurzfristige Schwankungen in den Metallgehalten auf Regen und Wind zurück. Regen spielt für die Verweilzeit der PGE in der Luft eine wichtige Rolle (Rauch et al. 2005 b). Lopez et al. (2005) beschrieben unterschiedliche Staubmengen und Metallzusammensetzungen in PM<sub>10</sub>-Proben in Zaragoza (Spanien) im Verlauf eines Jahres.

Dass Platin und Rhodium in den niedrigsten Konzentrationen vorliegen, liegt an den relativ geringen Emissionsraten von 200 bis 800 ng/km und pro Katalysator, wobei diese Werte jedoch stark schwanken können (Hoppstock & Sures 2004). So sind die tatsächlichen Emissionsraten z.B. vom Alter des Katalysators, dem Hubraum des Fahrzeugs, dem Verkehrsfluss und der Straßenqualität abhängig (Artelt et al. 2000; Hoppstock & Sures 2004; König et al. 1992; Moldovan et al. 1999; Ravindra et al. 2004). Auch Whiteley & Murray (2005 a) fanden starke Korrelationen zwischen den gefundenen Metallgehalten und dem Verkehrsaufkommen, ebenso Farago et al. (1998) und Zereini et al. (2007).

Die niedrigen detektierten PGE-Gehalte im Luftstaub von 0,5 bis 4 pg/m<sup>3</sup> Pt bzw. 0,2 pg/m<sup>3</sup> Rh sind vergleichbar mit in früheren Untersuchungen gefundenen Konzentrationen. Rauch et al. (2006) berichten von einer Steigerung des Pt- und Rh-

Gehalts von 1,7 bzw. 1,2 pg/m<sup>3</sup> 1991 auf 9,3 bzw. 3,2 pg/m<sup>3</sup> 2003 in Mexiko City. Für Boston geben sie Werte von 6,9 bzw. 1,5 pg/m<sup>3</sup> an (Rauch et al. 2005 b). Für Rom werden sogar mittlere Werte von 17,8 bzw. 4 pg/m<sup>3</sup> Pt und Rh angegeben (Bocca et al. 2003). Bei diesen Probestellen handelt es sich jedoch um Großstädte. Die deutlich niedrigeren Gehalte an den aktuell untersuchten Probestellen zeigen eine wesentlich geringere Verkehrsbelastung. Diese ist in Esch-sur-Alzette jedoch deutlich höher, als in Beckerich.

Die neben den PGE untersuchten unedlen Metalle lagen alle in deutlich höheren Konzentrationen vor. Besonders hohe Werte erreichte dabei Zn (ca. 100 ng/m<sup>3</sup>), gefolgt von Cu (ca. 30 ng/m<sup>3</sup>).

Da es sich hierbei um häufige Metalle in Böden handelt (Cu ca. 20 mg/kg, Zn ca. 10-300 mg/kg) (Momčilović 2004; Peganova & Eder 2004), können sie neben anthropogenen Quellen auch durch Aufwirbelungen von trockenem Boden im Sommer verstärkt in die Luft gelangen. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Eintrag dieser Elemente aus natürlichen Quellen wie dem Boden einiges zum Gesamtgehalt beiträgt. Aber auch anthropogene Quellen spielen eine Rolle. Gomez et al. (2005) beschreiben den Cu-Anteil in Bremsen mit 16 %, Blok et al. (2005) den Zn-Anteil in Reifen mit 1 - 1,7 %, woraus die Metalle während des Betriebs freigesetzt werden. Die sehr hohen Gehalte an Cu und Zn in Esch-sur-Alzette sind vermutlich auf die dort ansässige Schwerindustrie und metallverarbeitende Industrie zurück zu führen. Zn wird dort als Korrosionsschutz eingesetzt. Im Vergleich hierzu finden sich in Walferdange und Beckerich wesentlich niedrigere Konzentrationen, die auf den Verkehr und natürliche Quellen zurück zu führen sind.

Die unterschiedlichen Bedingungen an Probestellen werden auch in anderen Untersuchungen deutlich. So fanden Samara & Voutsas (2005) Werte von 248 ng/m<sup>3</sup> Cu, Lopez et al. (2005) 23 ng/m<sup>3</sup> und bei Manalis et al. (2005) schwankten die Werte zwischen 50 und 140 ng/m<sup>3</sup>. Karar et al (2006) konnten einen sehr hohen mittleren Gehalt an Zink von 506 ng/m<sup>3</sup> in Luftstaub nach 24-stündiger Beprobung feststellen, welcher fast mit dem in der aktuellen Studie vorliegenden übereinstimmt.

Die Konzentration von Sb lag an allen Probestellen unterhalb der Nachweisgrenze, sowohl bei der Langzeit- als auch der 24 h-Bestaubung. Sb gelangt als Teil asbestfreier Bremsbeläge (Helmers 1995) hauptsächlich durch Bremsabrieb in den Luftstaub. Bei fließendem Verkehr, wie er größtenteils an den Probestellen vorlag, können demnach nur geringe Mengen dieses Metalls in den Luftstaub gelangen.

Mo lag wiederum in Esch-sur-Alzette in recht hohen Konzentrationen vor. Als Quelle für dieses Metall kommt hauptsächlich der Verkehr in Frage. Analog zu Pt (und

Rh) ist Mo in Esch-sur-Alzette in deutlich höheren Konzentrationen zu finden, als in Beckerich, was wiederum auf eine höhere Verkehrsbelastung schließen lässt.

Cd liegt zwar in wesentlich niedrigeren Konzentrationen im Luftstaub vor als Sb, kann im Gegensatz zu diesem wegen niedrigerer Nachweisgrenzen aber dennoch detektiert werden. Allerdings schwanken die Konzentrationen dieses Metalls stark je nach Beprobungsart. Cd kommt in der Schwerindustrie als Nebenprodukte vor und wird als Korrosionsschutz eingesetzt. Die Verarbeitung erfolgt zusammen mit Zinkerzen, so dass in der zinkverarbeitenden Industrie auch immer erhöhte Cd-Gehalte gemessen werden.

Mit der Einführung des bleifreien Benzins Mitte der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts fiel ein Faktor weg, der für einen Großteil des Pb-Eintrags in die Umwelt verantwortlich war. Während in anderen Matrices noch größere Mengen Pb aus früheren Imissionen nachzuweisen sind (vgl. Kapitel 4.2.3.2ff), liegen die im Luftstaub ermittelten Konzentrationen inzwischen bei recht geringen Werten. Die ermittelten Gehalte der beiden Metalle liegen im Bereich anderer Messungen, wie von Samara & Voutsas (2005), die für Cd einen Gehalt von  $0,4 \text{ ng/m}^3$  feststellten, während Karar et al. (2006) in Kalkutta  $3,3 \text{ ng/m}^3$  fanden. Der Pb-Gehalt in dieser Studie lag sogar bei  $79,1 \text{ ng/m}^3$ , während Lopez et al. (2005) nur  $19 \text{ ng/m}^3$  und Samara & Voutsas (2005)  $47 \text{ ng/m}^3$  fanden. Unterschiedliche Vorschriften zur Verwendung bleihaltigen Treibstoffs und mögliche industrielle Emissionen sorgen hier für eine große Bandbreite an Messwerten. Die Metallverteilung legt nahe, dass es sich bei Esch-sur-Alzette um den am stärksten belasteten Standort handelt, gefolgt von Walferdange und Beckerich. Insgesamt sind die Belastungen jedoch eher niedrig einzustufen.

Diese Ergebnisse bestätigen klar die Vermutung, dass die Umgebung einer Probestelle die dort gefundenen Metallgehalte stark beeinflusst. Besonders der Verkehr zeigt dabei einen starken Effekt auf die vorliegenden Gehalte der PGE.

#### **4.2.3.2 Straßenstaub/Boden**

In der aktuellen Studie zeigt sich, dass sich hohe Metallkonzentrationen im Luftstaub in ebenfalls hohen Konzentrationen im Straßenstaub und im Boden widerspiegeln (siehe auch Korrelationsanalysen in Kapitel 3.2.4.1). Die Reihenfolge, in der die Metalle im Straßenstaub vorliegen, ist mit der im Luftstaub identisch. Dabei sind die Übereinstimmungen mit den Langzeitproben deutlich besser als mit den 24 h-Proben. Zwischen diesen beiden Matrices findet demnach ein intensiver Austausch statt. Hierbei liegen im Straßenstaub die höchsten Metallkonzentrationen aller untersuchten

Matrices vor. Eine Vielzahl von Studien belegen diese Ergebnisse, wonach sich bei vergleichenden Untersuchungen verschiedener Materialien in den Stäuben fast immer die höchsten Werte finden, sowohl bei den PGE, als auch bei den anderen Metallen (Farago et al. 1998; Kim et al. 1998; Lesniewska et al. 2004 a).

Bemerkenswert sind die hohen Pt-Gehalte im Straßenstaub, wo dieses Metall mit gut 0,1 µg/g in ähnlich hoher Konzentration vorliegt, wie Cd in verschiedenen Bodenproben und sogar Straßenstaub. Die Rh-Werte liegen jedoch im Boden unterhalb der Nachweisgrenze, im Staub nur wenig darüber. In Esch-sur-Alzette lagen dabei die höchsten Werte von Pt und Rh im Straßenstaub vor, gefolgt von Walferdange und Beckerich, während im Boden in Walferdange höhere Werte gemessen wurden, als in Esch-sur-Alzette. Dies lässt auf einen starken Verkehr an diesen beiden Probestellen schließen, während in Beckerich nur eine geringe Verkehrsbelastung auftritt.

In den Bodenproben von der BAB 5 finden sich deutlich höhere PGE-Gehalte als im Boden in Luxemburg, die Gehalte im Straßenstaub werden jedoch nicht ganz erreicht. An der BAB 5 liegt ein tägliches Verkehrsaufkommen von über 100.000 Kfz vor, welches von keiner der Luxemburger Probestellen erreicht wird. Zusätzlich herrscht auf der Autobahn ein wesentlich höheres Durchschnittstempo vor, welches ebenfalls maßgeblich zur Metallemission beiträgt. Bei schneller Fahrt (100-120 kmh) werden größere Mengen PGE emittiert, als bei langsamerer Fahrt, z.B. in der Stadt (Bocca et al. 2003; Zereini et al. 2007). Geht man von den angegebenen 100.000 Autos aus, die die Probestelle an der BAB 5 pro Tag passieren und nimmt eine durchschnittliche Emissionsrate von 100 ng Pt pro Auto und gefahrenem Kilometer an, ergibt sich daraus eine Emission von 10 µg Pt pro Meter Autobahnseitenstreifen und pro Tag. Hierbei handelt es sich um eine ganz erhebliche Belastung mit diesem Metall. Für alle anderen Metalle, die von KFZ abgegeben werden, trifft diese Rechnung natürlich mit den entsprechenden Emissionsraten ebenfalls zu. Rauch et al. (2005 a) nehmen jedoch an, dass nur etwa 5 % der Deposition direkt an der Straße stattfinden und geht von einem geschätzten jährlichen Niederschlag von 0,4 bis 6,2 µg/m<sup>2</sup> bei Pt und 0,1 bis 1,8 µg/m<sup>2</sup> für Rhodium an der Straße aus.

Vergleichbare PGE-Werte wie in der vorliegenden Studie fanden Farago et al. (1998) in Straßenstaub mit bis zu 40 ng/g Pt sowie Lesniewska et al. (2004 b) mit 34 bis 111 ng/g Pt und 6 bis 20 ng/g Rh. Zimmermann (2002) geben ähnlich hohe Werte von 101 ng/g Pt und 21 ng/g Rh im Straßenstaub an der B10 in Karlsruhe an. Whiteley (2005 a) fand sogar bis zu 440 ng/g Pt und 91 ng/g Rh in Straßenstäuben in Perth (Australien). Im Straßenstaub sehr stark befahrener Straßen konnten sogar bereits Maximalkonzentrationen von bis zu 2250 µg/g Pt, 150 µg/g Pd und 200 µg/g Rh

gemessen werden (Eckhardt & Schäfer 1997; Gómez et al. 2001). Diese Werte erreichen die Konzentrationen natürlicher Lagerstätten (Eckhardt & Schäfer 1997).

Auch die unedlen Metalle liegen im Straßenstaub in den höchsten Konzentrationen vor und folgen dem Muster der PGE. Die Metallgehalte an der BAB 5 sind bis auf eine Ausnahme in fast Fällen deutlich höher als an den Luxemburger Probestellen.

Riga-Karandrios et al. (2006) fanden in Böden an einer Autobahn in Athen (Griechenland) Gehalte von 440 µg/g Zn und 240 µg/g Cu. In der Stadt selbst wurden Werte von 474 bzw. 217 µg/g erreicht, auf dem Land nur 127 bzw. 38 µg/g. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den aktuell gemessenen.

Der Hintergrundwert für Cd im Boden wird mit 0,01 bis 0,7 µg/g angegeben (Herber 2004) der für Pb mit 5 – 25 µg/g (Gerhardsson 2004). Da im Straßenstaub nur geringfügig höhere Konzentrationen (Cd) gemessen wurden, als in den Bodenschichten und sich diese auch kaum voneinander unterschieden, kann davon ausgegangen werden, dass die Gehalte ungefähr den jeweiligen Hintergrundwerten entsprechen und allenfalls ein geringer Eintrag durch den Verkehr stattfindet.

Garcia & Millan (1994) und Kashem et al. (2007) fanden Cd-Gehalte von 0,1 - 0,6 µg/g im Boden. Pb wurde in Konzentrationen von 20 – 180 µg/g (Garcia & Millan 1994), bzw. zwischen 94 und 570 µg/g (Riga-Karandrios et al. 2006) gemessen. Bei beiden Metallen liegen die gemessenen Werte demnach recht gut im Bereich der bisher in anderen Studien ermittelten Konzentrationen.

Die Partikel aus dem Luft- oder Straßenstaub lagern sich zunächst auf der Bodenoberfläche ab. Erst durch Auswaschungen und Vermischung/Umlagerung durch Bodentiere gelangen die Metalle auch in tiefere Schichten. Dies scheint bei den PGE nur sehr langsam statt zu finden, obwohl Fliegel et al. (2004) für Pt eine recht hohe Mobilität im Straßenstaub angibt und laut Ravindra et al (2004) ein Anteil von 2,5 bis 6,9 % der PGE in Straßenstaub löslich sind.

Um die Verlagerung der emittierten Metalle zu untersuchen, wurden zwei Bodenschichten untersucht. Bei allen Metallen konnte festgestellt werden, dass in der oberen Schicht deutlich höhere Konzentrationen vorlagen, als in der tieferen Schicht. Allgemein hängt die Löslichkeit und Mobilität von Metallen im Boden und dessen Porenwasser, und damit die Bioverfügbarkeit, stark von verschiedenen Faktoren ab. Dies sind zum Beispiel Boden-pH, Anwesenheit von Huminstoffen und künstlichen oder natürlichen (von Pflanzen ausgeschiedenen) Komplexbildnern oder das Redoxpotential (Bunluesin et al. 2007; Kashem et al. 2007; Shuman 1985). Der Regenwurm *Eisenia fetida* verursacht durch seine Aktivitäten einen erhöhten Anteil der

wasserlöslichen Metallfraktion und organischer Stoffe im Boden, wodurch eine erhöhte Mobilität der Metalle resultiert (Wen et al. 2004). Die Vorgänge bei den PGE scheinen jedoch rein chemischer Natur zu sein (Lustig et al. 1997). Kashem et al. (2007) fand in kontaminierten Bodenprofilen in Bangladesh 41 - 43 % des Cd in oberen Bodenschichten mobil, bei Zn waren es 8 - 25 %. Die Mobilität nahm dabei mit steigender Tiefe ab.

Pb wurde als einziges Metall in beiden Schichten in ähnlich hohen Konzentrationen gefunden. Da Pb schon seit über zehn Jahren nicht mehr dem Kraftstoff zugesetzt werden darf, sind seit dieser Zeit kaum neue Ablagerungen aus dem Fahrzeugverkehr in die Böden gelangt. Trotz der hauptsächlichen Ablagerung von Pb in den obersten 2 bis 5 cm des Bodens und seiner recht geringen Mobilität (Gerhardsson 2004), gelangte in dieser Zeit ein Teil des Pb in die tieferen Bodenschichten unterhalb 10 cm Tiefe. Durch die fehlende Neudeposition von weiterem Pb nähern sich die Konzentrationen in den beiden untersuchten Bodenschichten einander an.

Auch die Verteilung der Metalle in Abhängigkeit von der Entfernung von der Quelle wurde untersucht. Dabei fallen die Konzentrationen bei allen Metallen zunächst bis in ca. 10 m Entfernung relativ steil ab, um dann bei den weiter entfernten Entnahmestellen ungefähr um den Wert der Referenzstelle zu schwanken. Da sich die Metallkonzentrationen in beiden Bodenschichten ab ca. 10 m auf ein ähnliches Niveau einpendeln, erfolgt die Abnahme in der oberen Bodenschicht zunächst steiler, als in der Tieferen. Fast alle Studien zur Metallkonzentration entlang viel befahrener Straßen beschreiben eine ähnliche, starke Abnahme der Gehalte mit steigender Entfernung von der Quelle (z.B. Ely et al. 2001; Garcia & Millan 1994; Jarvis et al. 2001; Morcelli et al 2005; Zechmeister et al. 2006).

Neben Luftstaub und aufgewirbeltem Straßenstaub wurde Spritzwasser als wichtiger Transportmechanismus beschrieben. Schipper et al. (2007) beschreibt den Transport von Schadstoffen durch Spritzwasser, Abwasser und trockene Deposition über 50 bis 150 m Entfernung von der Fahrbahn. Der Transport über trockene Partikel hängt von deren Größe und der Vegetation am Fahrbahnrand ab. Kleinere Partikel können die Metalle über eine größere Entfernung transportieren, während größere Partikel schneller deponieren. Ein dichter Bewuchs kann über eine Verminderung der Windgeschwindigkeit ebenfalls zur raschen Deposition beitragen.

Die PGE sind meist an Partikel  $>10\ \mu\text{m}$  gebunden, ein geringer Teil jedoch auch an kleinere (Artelt et al. 2000; König et al. 1992; Limbeck et al. 2007). Es ist also davon auszugehen, dass zumindest der Großteil der PGE straßennah deponiert und nur die

feineren Partikel größere Entfernungen zurücklegen. Zusätzlich nimmt mit steigender Entfernung die Verteilung der Schadstoffe immer stärker zu. Hierdurch erklären sich die zunächst hohen Metallgehalte nahe der Fahrbahn, die jedoch mit steigender Entfernung rasch abnehmen. Dabei soll Pt bis in 50 m Entfernung transportiert werden (Ely et al. 2001). Geringe Mengen werden sicherlich auch eine größere Strecke zurücklegen, da bereits in völlig von menschlichen Aktivitäten unberührten Gegenden Schadstoffe gefunden wurden (Barbante et al. 2001; Rauch et al. 2005 a; Sures & Reimann 2003).

Zusammengenommen ergibt sich aus den Beobachtungen eine starke Belastung der Umwelt durch die Metalle, wodurch sich die Gehalte kontinuierlich erhöhen. Bereits früher (1992, 1998 und 2001) von der LUBW durchgeführte Messungen zeigen die gleichen Abnahmen der Metallkonzentrationen mit steigender Entfernung an. Dabei wurden in jedem Messjahr etwas höhere Werte detektiert, als bei der vorangegangenen Messung. Dieser Trend gipfelt in den höchsten bisher gemessenen Werten in der vorliegenden Studie. Dieser Verlauf ist für einige ausgewählte Metalle in Abbildung 38 aufgezeigt. Dadurch ist der Eintrag der Metalle in den Boden durch den Straßenverkehr bewiesen. Pb weist als einziges Metall nach 1998 eine leichte Abnahme auf. Dieses Metall wird kaum noch emittiert, es findet offensichtlich eine Verlagerung in tiefere Schichten statt, so dass die Konzentrationen an der Oberfläche sinken.

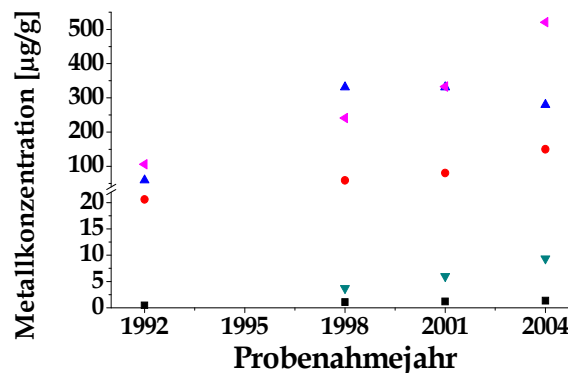


Abbildung 38: Anstieg und Verlauf der Cd-, Cu-, Pb-, Sb- und Zn-Konzentrationen in der oberen Bodenschicht in 0,1 m Entfernung von der BAB 5. Im Jahr 1995 wurden keine Proben entnommen

- Cd
- Cu
- ▲ Pb
- ▼ Sb
- ◆ Zn



#### 4.2.3.3 Sediment/Wasser

Aus den in den untersuchten Matrices Luft- und Straßenstaub, sowie Bodenproben gelangen die Schwermetalle auch in Gewässer. Hierbei wird der größte Teil der Metalle mit dem ersten Wasser transportiert (Barbosa & Hvitved-Jacobson 1999). In den letzten Jahren entstanden entlang von Autobahnen Sickerbecken, die eine Verringerung der Metallfrachten bewirken sollen.

Um das Verhalten der Metalle im Wasser bzw. den Sedimenten zu einschätzen zu können, sind zusätzlich zu den chemischen Eigenschaften der Metalle einige abiotische Parameter des Wassers wichtig. Hierzu gehören die Temperatur, der pH-Wert als wichtiger Faktor für die Löslichkeit von Metallen im Wasser, der Gehalt an gelösten Stoffen (Leitfähigkeit) sowie der Sauerstoffgehalt und das damit zusammenhängende Redoxvermögen des Wassers. Im Allgemeinen werden sich unedle Metalle wie Zn oder Cd leichter lösen als Edelmetalle wie Pt und Rh. Cu, Pb oder Mo liegen in ihrem chemischen Verhalten zwischen den Extremen und benötigen bestimmte chemische Parameter, um sich zu lösen bzw. gelöst zu bleiben. Fliegel et al. (2004) geben an, dass Pt bereits aus dem Katalysator zum Teil in mobiler Form ausgestoßen wird und auch im Straßenstaub sehr mobil ist. Auch im Boden können Umwandlungen stattfinden, die die Mobilität erhöhen (vgl. Kapitel 4.2.3.2).

Verschiedene gelöste Stoffe wie Komplexbildner oder auch der Salzgehalt haben einen Einfluss auf die Löslichkeit der PGE. So beschreiben Dahlheimer et al. (2007) eine erhöhte Löslichkeit von Pt und Pd durch organische Liganden, während die Löslichkeit von Rh unverändert bleibt. Auch Versuche mit verschiedenen Komplexbildnern und Tunnelstaub wiesen auf eine erhöhte Löslichkeit hin (Lustig et al. 1998). Huminstoffe sorgen für eine schlechtere Löslichkeit bzw. erhöhte Ausfällung von Pt aus dem Wasser, während sich Rh besser löst (Sures & Zimmermann 2007). Nach Aussage eines Mitarbeiters des Staatlichen Umweltamtes Luxemburg gelangen im Winter auch Streusalze in das Sickerbecken, dies erklärt die relativ hohe Leitfähigkeit, zudem sind vermehrt Chloridionen zur Komplexbildung vorhanden. Laut Turner (2007) liegt Rh in Brackwasser hauptsächlich als  $[\text{RhCl}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x]_{x=3}$  vor, wobei x einen Wert zwischen null und sechs annehmen kann, Pt liegt als Hydroxychlorid-Komplex vor. Auch Interaktionen zwischen Partikeln und gelöstem Pt bzw. Rh sind beschrieben. Durch Assoziations- und Adsorptionseffekte binden die Metalle an die Partikel, wobei die Partikelgröße, die Salinität und der pH-Wert eine wichtige Rolle spielen (Cobelo-Garcia et al. 2007; Turner 2007; Turner et al. 2006). Demnach spielen die mit den Streusalzen eingebrachten Chlorid-Ionen eine wichtige Rolle für die Löslichkeit der PGE im

Sickerbeckenwasser. Die Gehalte im Sediment spiegeln nicht die jeweils aktuellen Mengenverhältnisse im zuströmenden Wasser, sondern die über einen längeren Zeitraum ausgefällten Metallgehalte wider.

In der aktuellen Untersuchung wiesen neben Pt und Rh auch Pb und Zn im Sediment am Zulauf deutlich höhere Konzentrationen auf, als am Ablauf. Die Werte am Zulauf waren dabei mit 94 ng/g Pt und 5 ng/g Rh am Zulauf und 43 ng/g Pt und 3,6 ng/g Rh am Ablauf beinahe so hoch wie im Straßenstaub in Esch-sur-Alzette. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass die Verkehrsbelastung an der Autobahn und damit am Sickerbecken um ein vielfaches höher ist als dort und diese Probestelle nicht direkt mit den vorherigen vergleichbar ist. Deshalb lassen sich aus diesen Daten nicht unmittelbar Rückschlüsse auf den Übertrag von Pt aus Staub oder Boden in Wasser und Sediment ziehen. Das geänderte Pt zu Rh-Verhältnis von 18 zu 1 im Sediment, was nicht dem Verhältnis in den Abgasen von ca. 5 zu 1 entspricht, spricht für eine verstärkte Ausfällung von Pt im Vergleich zu Rh.

In verschiedenen Studien konnte die Anreicherung von PGE in Sedimenten nachgewiesen werden (Hees et al. 1998; Rauch & Morrison 1999; Tuit et al. 2000). Whiteley & Murray (2005 b) fanden Pt-Gehalte von 9 – 104 ng/g und Rh-Gehalte von 1,5 – 17 ng/g in Sedimenten eines durch Straßenabwässer geprägten Feuchtgebiets. Dabei wurden die höchsten Gehalte an der tiefsten Stelle gemessen. Diese Werte entsprechen recht gut den in der aktuellen Studie gemessenen Gehalten. Rauch et al. (2004 b) konnten in Sedimenten aus einem städtischen See Werte von 19 ng/g Pt und 3 ng/g Rh messen. Diese geringeren Gehalte lassen sich auf das viel größere Wasservolumen und den geringeren Eintrag im Vergleich zur aktuellen Studie erklären.

Laut Rice et al. (2002, 2003) werden nur ca. 20 % des Cu, das in einen See eingetragen wird, darin zurückgehalten. Bei Untersuchungen zum Metallgehalt in einem Sickerbecken fanden Barbosa & Hvitvid-Jacobson (1999) Metallgehalte von 50 – 1400 µg/L Zn und 1 – 54 µg/L Cu. Besonders nach starkem Regen wurde jedoch auch eine verstärkte Freisetzung von Cu beobachtet, wahrscheinlich wegen organisch gebundenem Cu, das beim Absterben der Pflanzen frei wird (Shutes et al. 2001). Ähnliche Werte treten auch in der aktuellen Studie bei den beiden Metallen im Wasser auf. Die relativ niedrigen Konzentrationen im Sediment bestätigen die geringe Rückhaltung von Cu.

Im Sediment von Flüssen konnten Kim et al. (1998) zwischen 11 und 1388 µg/g Cu und 44 bis 387 µg/g Zn nachweisen. Trifft die geringe Mobilität von Zn im Boden auch auf die Straßenstäube zu, kann hiermit die relativ hohe Konzentration dieses Metalls am Zulauf erklärt werden, da viel Zn an die Staubpartikel gebunden direkt ins

Sediment gelangt und dort abgelagert wird. Bei starken Regenfällen kann durch den hohen Wasserzustrom auch Straßenstaub über den Zulauf hinaus bis ins eigentliche Sickerbecken gelangen. Setzt es sich dort ab, werden dadurch auch die Gehalte im Sediment am Ablauf beeinflusst.

Bei allen unedlen Metallen war der Gehalt im Wasser am Zulauf deutlich höher, als am Ablauf. Es kann davon ausgegangen werden, dass dies bei den PGE ebenfalls zutrifft. Die Gehalte im Wasser waren hierbei ca. 3 Größenordnungen niedriger, als im Sediment. Überträgt man dies auf die PGE, ergeben sich Werte von ca. 70 pg/g Pt und 3 pg/g Rh im Wasser.

Die sehr niedrigen Pb-Werte im Wasser, sowohl am Zulauf, als auch am Ablauf weisen auf den niedrigen aktuellen Eintrag dieses Metalls hin, bedingt durch den Einsatz bleifreien Benzins. Auch eine sehr schnelle Ausfällung des Metalls ist denkbar. Frühere Kontaminationen mit diesem Metall sind aber an den hohen Pb-Gehalten in den Sedimenten abzulesen. Trifft die beschriebene geringe Mobilität im Boden (Gerhardsson 2004) auch auf Sedimente zu, kann von einer relativ stabilen Einlagerung dieses Metalls ausgegangen werden.

Die geringeren Metallkonzentrationen im Wasser am Ablauf beweisen den reinigenden Effekt der Sickerbecken. Die hohen Werte am Zulauf entsprechen den Erwartungen, nach denen das Straßenabwasser direkt aus dem Zulaufrohr noch sämtliche mitgespülten Metalle vom Straßenbelag enthält und demnach sehr hoch belastet sein sollte. Es kann sogar noch von einer wesentlich höheren Stoßbelastung ausgegangen werden, da die Wasserproben ca. eine Stunde nach einem starken Regen entnommen wurden, zu einem Zeitpunkt also, an dem bereits der Großteil der Metallfracht an der Entnahmestelle vorbeigeflossen waren.

Ein Teil der Metalle (Pt, Rh, Pb und Zn) scheinen recht schnell zum großen Teil direkt an der Mündung des Sammelrohrs abgelagert zu werden und befinden sich dort im Sediment. Ein kleinerer Teil dieser Metalle, sowie der größte Teil der Elemente Cd, Cu, Mo und Sb werden jedoch ins Freiwasser des Sickerbeckens gespült und erst dort ausgefällt.

Das Verhalten der PGE in Sickerbecken kann in der vorliegenden Studie nicht anschließend geklärt werden, so dass hier noch weiterer Forschungsbedarf besteht, vor allem was die Aufnahme und Anreicherung dieser Metalle durch Organismen angeht.

#### 4.2.3.4 Pflanzen

Neben den anorganischen Matrices wurden auch zwei Pflanzenarten untersucht. In beiden Arten wurden ähnlich hohe Metallgehalte gefunden, die jedoch deutlich niedriger waren, als an den entsprechenden Stellen im Boden.

Nahe der Fahrbahn konnte auch hier, wie beim Boden, signifikant höhere Metallgehalte nachgewiesen werden, als bei den weiter entfernten Pflanzen, der Effekt war jedoch nicht so stark ausgeprägt. Da die Böschung (das Bankett) neben der Fahrbahn jedoch ca. drei bis viermal jährlich gemäht wird, um eine einwandfreie Sicht und Sicherheit der Verkehrsteilnehmer zu gewährleisten, lagen in fahrbahnnähe deutlich jüngere und frischere Pflanzen vor, als weiter entfernt. Da diese trotz kürzerer Wachstums- und damit Aufnahmezeit höhere Metallgehalte aufwiesen, als die weiter entfernten Pflanzen, muß von einem noch deutlicheren Zusammenhang zwischen Entfernung und Metallgehalt ausgegangen werden, als in der aktuellen Studie bewiesen werden konnte.

Auch Zechmeister et al. (2006) konnten einen Zusammenhang zwischen dem Gehalt der PGE in verschiedenen Pflanzenarten und der Entfernung von der Straße sowie der Anzahl der PKW herstellen. Sie stellten fest, dass die Zahl der Kfz unter 3,5 t und die Entfernung von der Fahrbahn die Hauptursachen für die Konzentration der PGE in den untersuchten Pflanzen war.

Die essentiellen Metalle Zn, Cu und Mo lagen in beiden Arten in den höchsten Konzentrationen vor, während die nicht essentiellen Metalle deutlich niedriger konzentriert waren. Die Aufnahme von Metallen durch Pflanzen hängt stark vom Metall ab und ob dieses für die Pflanze essentiell ist oder nicht. Aber auch nicht essentielle Metalle wie Cd können aufgenommen werden, wenn sie chemisch ähnlich sind oder ähnliche Ionenradien aufweisen, so dass die Aufnahmemechanismen „getäuscht“ werden. Laut Ravindra et al. (2004) nehmen Pflanzen ca. 1 % des Pt aus unbehandelten Böden auf. Huminstoffe verringerten durch Ausfällung die Aufnahme der PGE (Bunluesin et al. 2007). Da  $Pt^{2+}$  einen ähnlichen Ionenradius besitzt wie  $Ca^{2+}$ , ist es denkbar, dass dieses Metall durch Ca-Kanäle in die Pflanzen gelangen kann.

Djingova et al. (2002) fanden in Spitzwegerich aus bis zu 1 m Entfernung von einer Autobahn Pt- bzw. Rh-Gehalte von 3,6 bzw. 1,3 ng/g. Dabei wies diese Art niedrigere Konzentrationen auf als ebenfalls untersuchtes Moos und Löwenzahn, die jedoch recht gut mit den in der vorliegenden Studie ermittelten Daten übereinstimmen. In Piniennadeln aus Palermo (Italien) wurden sogar Pt-Werte von bis zu 102 ng/g gefunden (Dongarra et al. 2003). Lesniewska et al. (2004 a) wiesen einen PGE-Anteil von

10 % in den Blättern von Weidelgras (*Lolium multiflorum*) nach, während das meiste Metall jedoch in den Wurzeln gefunden wurde. Hierbei wurden jedoch PGE-haltige Nährlösungen verwendet. Es kann davon ausgegangen werden, dass auch bei Spitzwegerich und Schafgarbe in den Wurzeln höhere Werte vorliegen, was auf insgesamt noch deutlich höhere Belastungen schließen lässt.

Mo als für Pflanzen essentielles Metall liegt in deutlich höheren Konzentrationen in den beiden Arten vor, als das im Boden höher konzentrierte, aber nicht essentielle Sb. Je basischer der pH-Wert im Boden, desto löslicher und besser verfügbar ist Mo (Anke 2004), so dass die Bodenzusammensetzung einen wichtigen Einfluß auf die Aufnahme dieses Metalls hat. Sb kommt in beiden Pflanzenarten nur in sehr geringen Mengen vor und liegt großteils nur leicht über der Nachweisgrenze. Im Gegensatz zu vielen anderen Metallen, finden sich höhere Sb-Konzentrationen hauptsächlich in Blättern und Trieben, während Wurzeln nur gering belastet sind. Diese sollen auch eine Barriere gegen die übermäßige Aufnahme darstellen, insgesamt wird Sb durch Pflanzen nur schwach aufgenommen (Rish 2004).

Cu und Zn, zwei ebenfalls essentielle Metalle, liegen in den Pflanzen in den mit Abstand höchsten Konzentrationen der gemessenen Metalle vor. Zink ist als einziges Metall in allen sechs Enzymklassen vertreten und spielt eine dementsprechend wichtige Rolle für die Pflanzen. Zink-Mangel ist ein weit verbreiteter limitierender Faktor für das Pflanzenwachstum, wohingegen eine toxische Wirkung erst ab 300 µg/g (in Blatt-Trockenmasse) beschrieben ist (Broadley et al. 2007). Aber auch Cu ist für die Pflanzen sehr wichtig. Pflanzen besitzen deshalb spezielle Transportmechanismen, die sie befähigen, für sie wichtige Nährstoffe bevorzugt aufzunehmen bzw. unerwünschte Stoffe zu benachteiligen, so dass eine gezielte Aufnahme „erwünschter“ Ionen erreicht wird (Sitte et al. 1998). Kos et al. (1996) fanden in Spitzwegerich nahe einer Straße Cu-Gehalte von 9 µg/g und Zn-Gehalte von 40 µg/g.

Manche Metalle beeinflussen die Aufnahme anderer Metalle (positiv oder negativ), wie für die Interaktionen von Zn mit Cd, P, Mg und Mn gezeigt wurde (Broadley et al. 2007; Bunluesin et al. 2007; Herber 2004). Die Aufnahme der PGE hingegen wurde durch vermehrte Zugabe von Ca oder Zn in verschiedenen Pflanzen nicht beeinflusst (Diehl & Gagnon 2007).

Die Aufnahme von Pb in Pflanzen aus dem Boden wird als nicht bedeutend beschrieben, nur 0,003 bis 0,005 % des Bodengehalts können aufgenommen werden. Dabei ist die Mobilität des Metalls gering, Adsorption an Bodenpartikel, stabile organische komplexe und Ausfällungen machen Pb für Pflanzen nur schwer verfügbar (Gerhardsson 2004). Die geringe Verfügbarkeit und Aufnahme von Pb zeigt sich an den

insgesamt recht niedrigen Konzentrationen in beiden Arten, die nur wenig über der Nachweisgrenze liegen, trotz sehr hoher Werte im Boden.

Cd hat einen ähnlichen Ionenradius wie Zn und kann durch isomorphe Substitution durch Zn-Transporter irrtümlich von den Pflanzen aufgenommen werden. Diese isomorphe Substitution kann die ähnlichen Konzentrationsmuster der beiden Metalle in den Pflanzen erklären, auch die verminderte Cd-Aufnahme bei den höchsten Zn-Gehalten im Boden ist, besonders bei der Schafgarbe, zu erkennen. Kos et al. (1996) fanden Werte von 0,3 µg/g Cd und 3 µg/g Pb in Spitzwegerich.

Die Werte aller Metalle unterscheiden sich in Abhängigkeit von der Entfernung an verschiedenen Stellen signifikant zwischen den beiden untersuchten Jahren. Neben der Mahd ist durch die Witterung mit einem großen Einfluß auf die Metallgehalte zu rechnen. Bei Trockenstress sind Pflanzen nicht in der Lage, Metallionen leicht aufzunehmen, da dieser Vorgang von ausreichenden Wassermengen bzw. die Löslichkeit und damit die Verfügbarkeit der Metalle auch vom Porenwasser abhängt. 2005 herrschte wesentlich heißeres und trockeneres Wetter als 2006, wodurch die Metallaufnahme beeinflusst wurde.

#### 4.2.3.5 Tiere

Innerhalb der untersuchten organischen Matrices wiesen die Würmer die höchsten Metallgehalte auf. Diese reichten dabei oft an die Konzentrationen im Boden heran, auch bereits an fahrbahnnahen Probestellen.

Obwohl Würmer für Schwermetalluntersuchungen häufig eingesetzt werden, liegen für die Platingruppenelemente fast keine Daten vor. Veltz et al (1994, 1996) wiesen eine Pt-Aufnahme aus gelösten Salzen durch den wasserlebenden Anneliden *Lumbriculus variegatus* nach. Daneben existieren Untersuchungen mit anderen Tierarten, z.B. Freilanduntersuchungen mit Wasserasseln, Muscheln, Krebsen und Vögeln (Ek et al. 2004 a & b & c; Haus et al. 2007 a), vor allem aber Expositionsversuche mit löslichen PGE-Salzen oder PGE-haltigen Materialien und Wasserasseln, Muscheln, Fischen und deren Parasiten (Frank 2005; Lauinger 2005; Moldovan et al. 2001, 2007; Sures et al. 2001, 2002, 2005; Zimmermann et al. 2004 a & b & c). Auch in diesen Untersuchungen konnte eine teils starke Aufnahme der PGE durch die Tiere nachgewiesen werden.

Die Pt und Rh-Gehalte im Wurmgewebe der vorliegenden Studie sind ähnlich hoch wie im Boden, teilweise sogar deutlich höher. Es muß demnach einen starken Aufnahmemechanismus geben, durch den diese Metalle ins Gewebe gelangen können.

Bei den unedlen Metallen sind Unterschiede zwischen den essentiellen und den nicht essentiellen Metallen sichtbar. Die essentiellen Metalle Cu, Zn und Mo werden von den Würmern in höheren Mengen aufgenommen und sind in ihren Konzentrationen relativ stabil.

Einen wichtigen Einfluss auf den Metallgehalt hat auch die Jahreszeit. Der Level essentieller Metalle ist im Frühjahr am höchsten (Vijver et al. 2007), so dass der Probenahmezeitpunkt hier eine wichtige Rolle spielt. Hobbelen et al. (2006 a) konnte in *L. rubellus* aus kontaminierten Gebieten Cu-Gehalte von 30 bis 90 µg/g und Zn-Gehalte von 1400 bis 2600 µg/g messen. Auch in einer weiteren Untersuchung wurden ähnlich hohe Metallgehalte von 20 bis 70 µg/g Cu und 1000 bis 1700 µg/g Zn im Wurmgewebe festgestellt (Hobbelen et al. 2006 b). Diese Werte übertreffen die aktuell gemessenen deutlich und sind wahrscheinlich auf die wesentlich höheren Bodenkonzentrationen in den Untersuchungen von Hobbelen et al. zurückzuführen. Kamitani & Kaneko (2007) beschreiben eine Aufnahme schwerlöslicher Metalle auch durch den Darm, so wird Zn zu 21 bis 30 % über den Darm aufgenommen.

Sb und Pb konnten nur in geringen Konzentrationen von maximal 1,7 µg/g bzw. ca. 40 µg/g im Gewebe nachgewiesen werden, deutlich niedrigeren Werten, als im Boden vorlagen. Die biologische Halbwertszeit von Sb ist mit ca. 16 Tagen angegeben, so dass sich schnell ein Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen im Boden und im Gewebe einstellt. Da für Sb nur eine geringe Toxizität beschrieben ist, ist eine aktive Regulierung der aufgenommenen bzw. gespeicherten Metallmenge wahrscheinlich nicht nötig (Rish 2004). Pb wird von *L. rubellus* nur über die Haut aus dem Porenwasser aufgenommen (Vijver et al. 2003). Da Pb sehr stabil an Partikel gebunden ist und auch schnell aus Wasser ausgefällt wird (vgl. Kapitel 4.2.3.3), erreicht die Aufnahme über diesen Weg nur geringe Werte.

Cd wurde im Wurm in deutlich höheren Konzentrationen detektiert, als im Boden, ähnliche Ergebnisse erhielten bereits van Vliet et al. (2005) und Hobbelen et al. (2006 a & b). Für den Wurm *Eisenia fetida* wird eine starke und schnelle Bildung von Metallothioneinen (MT) nach Exposition mit Cd beschrieben (Brulle et al. 2006). Bei diesen niedermolekularen Proteinen handelt es sich um Speicherstoffe der Zelle, mit deren Hilfe essentielle Metalle gespeichert, aber auch unerwünschte oder überschüssige Metalle unschädlich gemacht und ausgeschieden werden. Für Cadmium, aber auch die PGE und eine Reihe anderer Elemente wurde auch in Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) eine sehr starke Induktion dieser Metallothioneine nach Exposition mit den entsprechenden Metallen nachgewiesen (Frank 2005; Singer 2003), nicht jedoch für Pb. Es ist davon auszugehen, dass in *L. rubellus* ähnliche Mechanismen ablaufen. Die

erhöhten MT-Werte erlauben eine stärkere Speicherung aufgenommener Metalle, was bei MT-induzierenden Metallen zu erhöhten Werten im Gewebe führt.

Neben der Lagerung der Metalle existieren (ähnlich der Situation bei den Pflanzen) auch Wechselwirkungen bei der Aufnahme und Ausscheidung. Erhöhte Zn-Gehalte können die Cd-Retention erhöhen, im Boden können erhöhte Zn-Gehalte gleichzeitig die Cd-Aufnahme reduzieren.

Bei den Mäusen lagen die Gehalte in allen Organen weit unterhalb der Gehalte im Boden, aber auch unter jenen in den Würmern und sogar Pflanzen. Mäuse nehmen nur über das Futter und zu einem kleinen Teil auch über die Atemluft schwermetallhaltige Partikel auf, während Würmer in direktem Kontakt mit den hohen Gehalten im Boden stehen und auch den Boden selbst ingestieren.

Die Mäuse ernähren sich laut Literatur hauptsächlich von pflanzlichen Stoffen (Stichmann & Kretschmar 2005), in denen nur extrem niedrige PGE-Gehalte gefunden wurden. Die Aufnahme dieser Metalle ist offensichtlich zu gering, um zu detektierbaren Konzentrationen zu führen. Der Einfluss der Nahrung wird dadurch deutlich, dass der Cd-Gehalt im Körper von Kleinsäugetern signifikant vom Cd-Gehalt der Nahrung abhängt, er ist bei Spitzmäusen um eine Größenordnung höher, als bei pflanzenfressenden Arten (Veltman et al. 2007 a).

Von den vier nachweisbaren Metallen waren drei (Mo, Cu, Zn) essentiell, nur Cd als nichtessentielles Metall war in den Organen nachweisbar. Mo scheint die höchsten Konzentrationen in der Leber aufzuweisen, gefolgt von der Niere und schließlich Muskel, obwohl dies nicht statistisch nachweisbar war. Laut Anke (2004) wird Mo hauptsächlich in den beiden erstgenannten Organen gespeichert, so dass sich die dort erhöhten Werte erklären. Cd kann Cu ersetzen und wird auf diese Weise im Körper eingebaut. Die Halbwertszeit für Cd im Menschen liegt bei ca. 50 Jahren, die Ausscheidung erfolgt hauptsächlich über die Niere (Herber 2004), die Aufnahme wird stark vom Lagerkompartiment (MT) beeinflusst (Vijver et al. 2005 a). Kramarova et al. (2005) fanden in der Niere verschiedener Wildtiere die höchsten Cd-Konzentrationen, auch Herber (2004) beschreibt die höchste Akkumulation in Niere und Leber. Die Leber ist als einziges Akkumulationsorgan für Cu beschrieben (Momčilović 2004). Im Gegensatz hierzu wurden in der aktuellen Studie keine signifikanten Unterschiede der Metalle zwischen den Organen festgestellt. In *Apodemus sylvaticus*, der mit der Gelbhalsmaus eng verwandten Waldmaus, konnten Cd-Werte von 2 bis 3 µg/g gemessen werden, bei einer ähnlich hohen Bodenkonzentration von 2 µg/g wie in der vorliegenden Studie (Wijnhoven et al. 2007).



Wie bereits bei den Boden- und Pflanzenproben kann auch bei den Würmern ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Entfernung und den Metallgehalten festgestellt werden. Auch diese Organismen weisen nahe der Fahrbahn signifikant höhere Metallgehalte auf als in größerer Entfernung. Einzig bei Sb konnte dieser Trend nicht festgestellt werden. Auch hier fiel die Metallkonzentration zunächst bis 10 m stark ab um dann nur noch leicht abzunehmen bzw. gleich zu bleiben. Veltman et al (2007 b) beschreiben die Metallaufnahme bei *L. rubellus* jedoch als nicht linear von der Bodenkonzentration abhängig für Cd, Cu, Pb und Zn. Nach Ausbringung von Pestiziden konnte eine erhöhte Abwanderung von Regenwürmern festgestellt werden, dies betraf besonders junge Würmer (Christensen & Mather 2004). Dieser Effekt ist auch bei einer Schwermetallkontamination denkbar, allerdings sind auch Anpassungen an die bereits länger andauernden Belastungen möglich. Die PGE als neu hinzugekommene und zudem durch ihre vorherige „Seltenheit“ den Würmern „unbekannte“ Metalle, sollten in dieser Hinsicht ebenfalls untersucht werden.

Eine Besonderheit zeigt das essentielle Metall Cu, welches bereits ab 2,5 m in relativ konstanter Konzentration im Gewebe vorliegt. Diese scheint den optimalen Gehalt dieses Metalls für den Wurm darzustellen, da sie trotz weiter fallender Werte im Boden vom Wurm auf diesem Niveau gehalten wird.

Auch bei den Mäusen setzt sich der beobachtete Trend fort, dass fahrbahnnah höhere Metallgehalte vorliegen, als in größerer Entfernung. Besonders in der Leber konnten signifikante Unterschiede der Metallkonzentrationen zwischen den Probestellen festgestellt werden, die Metallgehalt nehmen aber nicht so deutlich ab, wie dies im Boden oder den Regenwürmern der Fall ist. Rogival et al. (2007 a) beschreiben ebenfalls eine deutliche Abnahme der Metallgehalte in der Waldmaus (*Apodemus sylvatica*) an einem Konzentrationsgradienten bei nicht essentiellen Elementen. Bei essentiellen Elementen konnte dieser Effekt jedoch nur noch schwach bis nicht mehr festgestellt werden.

Da in den Mäusen keine PGE nachgewiesen werden konnten, ist davon auszugehen, dass für diese Tiere derzeit keine akute Gefahr durch erhöhte Gehalte dieser Metalle in ihrer Umwelt ausgeht. Auch andere Schwermetalle scheinen nur in geringem Maße ein Problem darzustellen, da außer Cd nur essentielle Metalle nachgewiesen werden konnten. Dies schließt jedoch eine Gefährdung für andere Tierarten mit anderen Ernährungs- und Verhaltensweisen nicht aus, wie durch die hohen PGE-Gehalte in den Würmern bewiesen werden konnte.

## 4.2.4. Korrelationen der Metalle

### 4.2.4.1 Straßenstaub/Boden

Aufgrund einer zu geringen Datenlage konnten keine Korrelationen zwischen dem Luftstaub, Straßenstaub und Boden der Luxemburger Probestellen berechnet werden. Sieht man sich die jeweils gemessenen Gehalte jedoch an, so kann durchaus eine positive Verbindung zwischen diesen Matrices festgestellt werden, da hohe Gehalte im Luftstaub mit hohen Gehalten im Straßenstaub und Boden einhergehen. Diese Feststellung wird von den Ergebnissen an der BAB 5 bestätigt. Hier korrelieren fast alle Metalle sehr hoch mit Pt und Rh, sowohl in der oberen als auch in der unteren Bodenschicht. Einzig Rh in der unteren Schicht korreliert nur schwach positiv mit Pt. Da Rh auch mit den anderen Metallen in der unteren Schicht nur schwach positiv korreliert ist, weist dies auf eine unterschiedlich starke Mobilität dieser beiden Metalle hin, die zu einer veränderten Metallverteilung zwischen der oberen und der unteren Bodenschicht führt. Bereits Farago et al. (1998) stellten in Straßenstaub und Boden ebenfalls hohe Korrelationen der PGE mit Pb fest. Whiteley & Murray (2003) konnten hingegen keine Korrelation mit Pb feststellen, jedoch ebenfalls mit Cu und weiteren Metallen (Ce, Y).

Auch die unedlen Metalle weisen untereinander meist sehr hohe positive Korrelationen auf. Bereits Gomez et al. (2005) stellten (wiederum in Luftstaub) hohe Korrelationen von Sb mit anderen Kfz-bürtigen Metallen (Cu und Mo) fest.

Die hohen positiven Korrelationen der Metalle untereinander lassen auf die gleiche Quelle schließen, dies dürfte im vorliegenden Fall hauptsächlich der Straßenverkehr sein. Würde eines der Elemente extrem niedrigere oder sogar negative Korrelationen aufweisen, könnte von einer anderen Quelle ausgegangen werden. Da dies nicht der Fall ist, scheint bei allen Metallen der Straßenverkehr der mit Abstand wichtigste Emittent zu sein. Dabei muss jedoch bedacht werden, dass in Luxemburg, wo eventuell auch industrielle Verursacher in Frage kommen, die Datenlage für Korrelationsuntersuchungen zu gering war.

Da die Korrelationen in beiden Tiefenschichten des Bodens grundsätzlich ähnlich sind, kann von einer gleichmäßigen Verbreitung der Metalle ausgegangen werden. Nur Rh zeigt in der unteren Bodenschicht deutlich geringere (aber immer noch relativ hohe) Korrelationen mit allen anderen Elementen. Als Ursache hierfür kann eine schlechtere Löslichkeit und damit eine geringere Verlagerung des Rh in die tiefere Bodenschicht angenommen werden.

#### 4.2.4.2 Sediment

Neben dem Boden wurden auch die Sedimente eines Sickerbeckens untersucht. Auch hier konnten nur die PGE untersucht werden, wobei auch für sie nur geringe Datenmengen vorlagen. Dabei zeigt sich, dass Pt im Sediment am Zulauf stark positiv mit Rh korreliert, ebenso mit Pt und Rh im Sediment vom Ablauf. Rh vom Zulauf korrelierte jedoch nur sehr schwach positiv mit Pt vom Ablauf und sogar negativ mit Rh vom Ablauf. Da die Konzentrationen im Sediment mit jenen im Wasser über Lösungs- und Ausfällungsreaktionen verbunden sind, können im Wasser eine Vielzahl verschiedener Prozesse ablaufen.

Wie in Kapitel 4.2.3.3 bereits beschrieben, sind für die Löslichkeit bzw. Ausfällung der Metalle eine Vielzahl Faktoren verantwortlich. So beeinflussen Chloridgehalt (aus Streusalz), pH-Wert, Huminstoffgehalt und andere organische Liganden (Dahlheimer et al. 2007) die Löslichkeit der Metalle.

#### 4.2.4.3 Pflanzen

Im Gegensatz zu den sehr hohen positiven Korrelationen der Metalle untereinander im Boden, wurden bei den Pflanzen für die PGE nur mittlere Werte gefunden, während die unedlen Metalle deutlich höhere Korrelationen aufwiesen. Besonders hohe Korrelationskoeffizienten lagen in der Schafgarbe zwischen Pt und Rh vor, im Spitzwegerich zwischen Pt und Cu, Mo und Zn.

Ein wichtiger Faktor für die Metallaufnahme durch Pflanzen ist die unterschiedliche Bodenzusammensetzung an den verschiedenen Entfernungen, welche aus den Erdarbeiten beim Autobahnbau resultiert. Während weiter entfernte Böden noch ihren natürlichen Aufbau besitzen, sind die fahrbahnnahen Böden beim Straßenbau umgeschichtet oder mit Fremdboden/Stoffen vermischt worden. Dies kann außerordentlichen Einfluss auf die Metallspeicherkapazität und den Boden-pH haben, von welchen die Metallverfügbarkeit für Pflanzen in erheblichem Maße abhängt (Wen et al. 2004). Der Boden-pH, welcher kleinräumig stark schwanken kann, hat einen entscheidenden Einfluss auf die Menge ionisch vorkommender Metalle (Fent 2003; Sitte et al. 1998). Natürliche Komplexbildner, welche von Pflanzenwurzeln aktiv zur Verbesserung der Nährstoffaufnahme ausgeschieden werden, beeinflussen ebenfalls die Verfügbarkeit verschiedener Metalle erheblich. Auch die Präsenz und Konzentration anderer Metalle kann die Aufnahme beeinflussen (vgl. Kapitel 4.2.3.4)

Unter der Annahme dass sich die Konzentrationen und vor allem die Konzentrationsverläufe im Boden mit der Entfernung an den Probestellen für Boden und Pflanzen stark ähneln, zeigen sich hohe Korrelationen zwischen Boden und Pflanzen. Besonders Cu in der Schafgarbe korrelierte sehr stark ( $r > 0,9$ ) mit Cu, Sb und Pt im Boden. Auch Mo in der Schafgarbe korrelierte sehr stark mit Pt im Boden. Djingova et al. (2002) konnten eine starke Korrelation zwischen der Pt und Pb-Aufnahme in Pflanzen nachweisen, die in der vorliegen Studie nicht bestätigt werden kann. Hier fällt die Korrelation bei beiden Pflanzenarten sogar recht gering aus. Auch die von Zechmeister et al. (2006) in Moosen festgestellten hohen Korrelationen zwischen Pt und Sb, Cu, Zn und Mo wird in der vorliegenden Studie nur teilweise (Cu und Zn in Spitzwegerich) festgestellt. Im Wegerich korrelierten hingegen Zn und Mo sehr stark mit Pt und Rh im Boden.

Da zwischen Wegerich und Schafgarbe bereits deutliche Unterschiede sichtbar sind, spielt die Pflanzenart offenbar eine sehr wichtige Rolle. Sicherlich spielt auch die grundsätzlich andere Bauweise der Moose im Vergleich zu höheren Pflanzen eine wichtige Rolle. Da sie keine echten Wurzeln besitzen nehmen sie Stoffe hauptsächlich über die Thalli oder Rhizoide auf, die deshalb wesentlich durchlässiger sind als bei Gefäßpflanzen.

Aus den hohen festgestellten Korrelationen kann also auf eine direkte Abhängigkeit der Gewebskonzentrationen von den Metallkonzentrationen im Boden geschlossen werden. Besonders beim Wegerich fällt jedoch auch die sehr niedrige Korrelation zwischen Mo im Boden und Pt und Rh in der Pflanze auf. Das lässt auf unterschiedliche Aufnahmemechanismen dieser beiden Metalle schließen.

#### 4.2.4.4 Tiere

Die Korrelationsanalysen zwischen dem Wurmgewebe und der oberen Bodenschicht ergaben hohe positive Korrelationen, die jedoch bei Rh wiederum etwas niedriger sind. Auffällig ist wiederum die nur schwache Korrelation zwischen Pt im Boden und Rh im Wurmgewebe, während Rh im Boden hoch mit Pt im Wurm korreliert ist. Auch im Gewebe korrelieren beide Metalle nur schwach positiv. Dies weist auf ein unterschiedliches Aufnahmeverhalten für die beiden Metalle hin.

Besonders hohe Korrelationen sind bei beiden Metallen jedoch mit Cu und Zn festzustellen, zumindest beim Vergleich Boden/Wurm. Dies spricht für ähnliche Aufnahmemechanismen dieser Metalle. Auch Pb und Cd korrelieren stark, Rh im Gewebe korreliert im Gegensatz zu Pt stark mit Mo, ebenfalls im Gewebe. Die

insgesamt relativ hohen Korrelationskoeffizienten weisen auf eine starke Abhängigkeit der Metallkonzentrationen im Wurm von den Metallkonzentrationen des umgebenden Mediums hin. Dies ist verständlich, da die Metallaufnahme von Würmern zum größten Teil über die Haut stattfindet (Vijver et al. 2003, 2005 b), welche direkten Kontakt zum Porenwasser und damit zu ionisch gelösten Metallen hat. Auch die starke Ingestion von Bodenmaterial als Nahrung führt zu einer erleichterten Aufnahme der Metalle, wobei dieser Effekt jedoch als schwächer beschrieben ist.

Auch die Korrelationskoeffizienten zwischen den Metallen in den Pflanzenarten und den Würmern sind durchgängig recht hoch. Dies kann zum einen bedeuten, dass durch die Pflanzen als Nahrungsquelle die Metallgehalte im Wurm tatsächlich beeinflusst werden. Zwar ist die Aufnahme über die Haut als wichtigste Route beschrieben, Cd und Zn werden jedoch 0-17% bzw. 21-30% über den Darm aufgenommen (Vijver et al. 2003). Möglicherweise ist dieser Effekt jedoch einfach darauf zurück zu führen, dass bereits bei den Pflanzen eine hohe Korrelation zwischen Boden und Gewebe festgestellt werden konnte und bei den Würmern der gleiche Effekt sichtbar wird. Da auch hier, wie bei den Pflanzen, die Gewebekonzentration stark von der Bodenkonzentration abhängt, ergeben sich ähnliche Ergebnisse, welche sich jedoch nicht unbedingt gegenseitig beeinflussen müssen, sondern auch auf die gleiche Ursache, den intensiven Kontakt mit dem Boden und die Gewinnung von Nährstoffen daraus, zurückgeführt werden können.

Bei den Mäuseorganen wurden verschiedene Korrelationen durchgeführt. Zum einen mit dem Boden als Habitat, sowie mit den Pflanzen als Nahrung. Zusätzlich können, wie bei den anderen Matrices auch, die Metallkonzentrationen in den verschiedenen Organen miteinander korreliert werden. Rogival et al. (2007) stellte eine starke Verbindung zwischen den Kompartimenten für die nicht essentiellen Metalle fest, bei den essentiellen Metallen konnte diese nicht festgestellt werden.

Je nach durchgeführter Korrelationsanalyse wurden unterschiedliche Werte für die verschiedenen Organe gefunden. Zwischen Zn im Boden und den Metallen in allen Organen wurden die geringsten Korrelationen gefunden, die höchsten zwischen Mo im Boden und den Metallen in den Organen. Hierbei fällt die geringe Korrelation zwischen Mo im Boden und Mo in der Leber auf.

Insgesamt sind die Faktoren jedoch deutlich niedriger als zwischen Wurm und Boden. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Metallkonzentrationen im Boden keinen direkten Einfluss auf die Metallkonzentrationen in der Maus haben, auf die im Wurmgewebe jedoch sehr wohl. Beim Vergleich der Lebensweisen ist dies auch verständlich, da der Wurm in direktem Kontakt mit dem Boden lebt und Metalle in

gelöster Form direkt über die Haut (und zum Teil auch über den Darm) aufgenommen werden. Die Mäuse hingegen nehmen Metalle aus dem Boden nur auf, wenn sie damit verschmutzte Nahrung fressen oder zufällig beim Graben oder Putzen. Laut Veltmann et al. (2007) hängt der Cd-Gehalt im Körper signifikant vom Gehalt in der Nahrung ab. Sie fanden auch signifikante Korrelationen zwischen den Cd-Konzentrationen in Leber bzw. Niere und dem Boden. Beide Effekte werden in der vorliegenden Studie bestätigt, wobei jedoch die Korrelation zwischen Leber und Boden, sowie zwischen Niere und Wurm nur schwach ausgeprägt ist.

Zwischen den Pflanzen und den Mausorganen ergaben sich relativ hohe Korrelationen, was auf eine Verbindung dieser beiden Matrices schließen lässt. Pflanzliche Nahrung wird als eine der Hauptkomponenten in der Ernährung von Gelbhalsmäusen beschrieben (Stichmann & Kretschmar 2005). Hierbei handelt es sich jedoch wahrscheinlich eher um nährhaftere Teile wie Samen usw. Blattgewebe hingegen wird wohl nur in geringerer Menge aufgenommen. Doch trotz der sehr niedrigen Metallkonzentrationen ergaben sich hohe Korrelationen.

Inwieweit welche Nahrungsart welchen Einfluss auf die Metallverteilung und Aufnahme hat, kann in dieser Studie nicht geklärt werden. Da dies jedoch sehr zum Verständnis der Wege der Metalle in der Nahrungskette beitragen würde, wären weiterführende Studien in dieser Richtung wünschenswert.

Bei den Korrelationen der Metalle zwischen den Organen fällt auf, dass ganz besonders Cu und Zn im jeweils gleichen Organ besonders stark miteinander korrelieren, im Muskel auch mit Mo und Cd. Bei diesen Elementen (außer Cd) handelt es sich essentielle Metalle, welche für die reguläre Funktion des Organismus wichtig sind. Es ist deshalb davon auszugehen, dass in den Geweben eine entsprechende Konzentration und ein Verhältnis zueinander aufrecht gehalten werden, die den Bedürfnissen entspricht. Diese müssen in den unterschiedlichen Organen nicht unbedingt gleich sein, zumal manche Metalle in bestimmten Organen stärker angereichert werden. Deshalb können die Metalle in einem Organ hoch miteinander korrelieren, während sie zwischen den Organen nur einen schwachen Zusammenhang zeigen.

Zusammenfassend kann über die Korrelation festgestellt werden, dass besonders bei den Organismen, die in intensivem Kontakt mit dem Boden stehen und daraus sogar Nahrung gewinnen (Würmer und Pflanzen), hohe Korrelationen zwischen den Metallgehalten der Matrices festgestellt werden konnten. Bei Matrices, deren Verbindung nicht so eindeutig herzustellen ist, liegen die Korrelationen deutlich niedriger.

#### 4.2.5. Anthropogener Faktor

Die in der Studie berechneten maximalen anthropogenen Faktoren geben an, wie vielfach höher die Metallkonzentrationen eines Elements an der maximal belasteten Stelle im Vergleich zur Referenzstelle sind. Dies gibt Aufschluss darüber, wie stark der Einfluss des Menschen und die damit einhergehende Metallemission auf die jeweilige Matrix ist.

Die an der BAB 5 im Vergleich zu den Luxemburger Probestellen stark erhöhten maximalen anthropogenen Faktoren bestätigen die bereits gemachte Feststellung wesentlich höherer Belastung an der Autobahn bei gleichzeitig niedrigen Hintergrundwerten. Erstaunlicherweise wurden die höchsten anthropogenen Faktoren nicht beim Straßenstaub festgestellt, sondern in den Böden an der BAB 5, obwohl die Metallgehalte im Straßenstaub höher lagen (vgl. Kapitel 3.2.1.2). Allerdings waren auch die Metallkonzentrationen des Straßenstaubs in Beckerich bereits relativ hoch. Da diese Probestelle als Referenz verwendet wurde, konnten deshalb nicht so hohe Werte wie im Boden an der BAB 5 erreicht werden. Als Resultat der nur geringen Unterschiede zwischen den Luftstaubproben, wurden in diesen die niedrigsten anthropogenen Faktoren erreicht.

Die PGE weisen fast in allen Matrices die höchsten anthropogenen Faktoren auf, wobei Pt meist etwas höhere Werte erreicht als Rh. Dies bedeutet, dass im Vergleich zu den Hintergrundwerten eine sehr starke Kontamination der Matrices mit diesen Elementen stattgefunden hat. Ähnlich hohe Werte werden nur noch an der BAB 5 von Zn erreicht, Cu weist sogar noch einen höheren Faktor auf. Dies deutet auf eine ebenfalls sehr starke Grundkontamination des Bodens mit diesen Metallen hin, die vermutlich durch eingebrachten Bauschutt oder Ähnliches beim Autobahnbau verursacht wurde. Die zusätzlich ständig anthropogen durch den Verkehr hinzukommende Menge ist dabei jedoch nicht zu vernachlässigen (vgl. Kapitel 4.2.3.2)

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass in der oberen Bodenschicht meist deutlich höhere anthropogene Faktoren festgestellt wurden, als in der Unteren. Beachtet man jedoch die wesentlich höheren Metallkonzentrationen in der oberen Bodenschicht nahe der Fahrbahn im Vergleich zur unteren Schicht und bedenkt dabei, dass an der Referenzstelle kein Unterschied zwischen den Metallgehalten der beiden Schichten besteht, leuchtet dieser Unterschied sofort ein.

Auch in den Pflanzen erreichten die PGE mit die höchsten anthropogenen Faktoren. Aber auch Pb und Sb weisen teilweise ähnlich hohe Werte auf, während die restlichen Metalle in beiden Pflanzen deutlich geringere Werte aufwiesen. Dies zeigt, dass nicht

nur in den anorganischen Matrices die deponierten Metalle durch menschliche Einwirkungen erhöht sind, sondern auch Lebewesen diese Metalle aufnehmen und ebenfalls an stärker belasteten Probestellen höhere Werte aufweisen, als an unberührten Standorten. Dass die anthropogenen Faktoren bei den PGE sogar deutlich höher sind, als bei den unedlen Metallen ist ein Zeichen dafür, dass die Pflanzen durch die natürlicherweise niedrigen Gehalte der PGE in der Umwelt nicht darauf eingestellt sind, die Aufnahme dieser Metalle zu verhindern/einzuschränken bzw. sie wieder auszuscheiden. Obwohl die absoluten Gehalte der PGE sowohl im Boden als auch in den Pflanzen viel niedriger sind als bei den unedlen Metallen, werden sie dennoch von den Pflanzen aufgenommen und zwar anteilig deutlich stärker.

Wie bei den Pflanzen so zeigen auch die Würmer die mit Abstand höchsten anthropogenen Faktoren bei Pt und Rh mit Werten die ca. zehnmal höher sind, als bei den unedlen Metallen. Auch hier gilt, wie bei den Pflanzen, dass die Würmer offensichtlich nicht in der Lage sind, die für sie „unbekannten“ Metalle in ausreichendem Maße auszuscheiden oder die Aufnahme einzuschränken.

Aufgrund der zu niedrigen Konzentrationen in den Mäuseorganen konnten für die PGE keine anthropogenen Faktoren berechnet werden. Die der messbaren Metalle Cd, Cu, Mo und Zn liegen in der Leber nur sehr niedrig um 1. In den Lebern der Mäuse aus belasteten Gebieten liegen demnach kaum mehr der Metalle vor, als an der Referenzstelle. Wie bereits in Kapitel 4.2.2 diskutiert, haben Geldhalsmäuse einen relativ großen Aktionsradius (Schwarzenberger & Klingel 1995; Vukicevic-Radic et al. 2006), durch welchen lokal konzentrierte Belastungen abgemildert werden.

In der Niere sind die Faktoren etwas höher, die mit Abstand höchsten anthropogenen Faktoren werden jedoch im Muskelgewebe erreicht. In der Literatur sind Leber und Niere als Hauptakkumulationsorgane für Schwermetalle beschrieben, im Muskel werden hingegen gewöhnlich nur geringe Metallkonzentrationen festgestellt. Dies ist auch bei Cd und Mo in der vorliegenden Studie der Fall, während jedoch Cu und Zn, zwei wichtige essentielle Metalle im Muskelgewebe in deutlich höheren Konzentrationen vorliegen. Gerade diese beiden Metalle weisen jedoch die geringeren anthropogenen Faktoren auf, während die niedriger konzentrierten Metalle Mo und Cd wesentlich höhere zeigen. Dies spricht für eine relativ gleichmäßige „Vorratshaltung“ der in größeren Mengen benötigten Elemente Cu und Zn auch an weniger belasteten Stellen, so dass bereits ein hohes Grundlevel dieser Metalle zur Verfügung steht. Das ebenfalls essentielle Mo wird offensichtlich nur in geringeren Mengen vom Organismus benötigt, Cd ist sogar schädlich, so dass die Konzentrationen dieser Metalle an unbelasteten Stellen deutlich niedriger ist.



Wie durch die Untersuchungen nachgewiesen werden konnte, fallen die anthropogenen Faktoren umso größer aus, je intensiver der Kontakt und Austausch der untersuchten Matrix mit der hauptsächlichen Metallquelle (in diesem Fall dem Boden) ist. Wie schon bei den Metallkorrelationen (siehe Kapitel 4.2.4) festgestellt, sind dies die Pflanzen und die Rotregenkürmer, welche auf/in bzw. vom Boden leben und in einem regen Austausch mit diesem stehen. Geringerer Kontakt mit dem Boden (z.B. bei den Mäusen) resultiert in geringeren anthropogenen Faktoren. Besonders hohe Werte werden bei den PGE erreicht, da diese am unbelasteten Standort nur extrem niedrige Hintergrundwerte aufweisen und von den Organismen somit auch nur in geringen Mengen aufgenommen werden können. Da dennoch teilweise sehr hohe Anreicherungsfaktoren, gerade bei den schwach belasteten Stellen errechnet werden (siehe Kapitel 4.2.6), beweist, dass selbst geringste Verschmutzungen der Umwelt mit diesen Metallen bereits zu einer Aufnahme in den Organismen führt.

#### 4.2.6. Ökosystemtransfer

Im Gegensatz zu den anthropogenen Faktoren, die nur wiedergeben, ob ein Metall an einer Stelle höher oder niedriger als an einer unbelasteten Referenzstelle in der untersuchten Matrix vorliegt, zeigt der Anreicherungsfaktor an, ob und wie stark ein Metall an einer bestimmten Stelle über die Konzentration der betreffenden Stelle aufgenommen und angereichert wurde. Hohe Anreicherungsfaktoren bedeuten, dass die betroffenen Organismen die Metalle nicht nur aufnehmen, sondern dass diese auch gespeichert werden und schließlich höhere Konzentrationen erreichen, als es den Umgebungskonzentrationen entspricht. Da Anreicherungsfaktoren die Aufnahme und Speicherung von Metallen in lebenden Organismen voraussetzen, können sie in der vorliegenden Studie nur für Pflanzen, Würmer und Mäuse berechnet werden.

Da die Anreicherungsfaktoren aus den Gesamtgehalten berechnet wurden, statt nur aus dem pflanzen- bzw. tierverfügbaren Anteil der Metalle im Boden, wird die Anreicherung sogar noch deutlich unterschätzt. Wichtig ist in diesem Zusammenhang auch, dass Pflanzen und Würmer als Trockensubstanz analysiert wurden, die Organe der Mäuse dagegen als Frischsubstanz. Dies macht einen Faktor von ca. sieben bis acht aus, den die Mäuseorgane deshalb niedriger liegen.

Obwohl die Metallkonzentrationen in den Pflanzen nur relativ niedrige Werte erreichen, resultieren diese doch bei den weiter entfernten Stellen in hohen Anreicherungsfaktoren. Da die Konzentrationen in den Pflanzen mit steigender Entfernung schwächer abnehmen, als die Konzentrationen im Boden, übersteigen sie

diese in den größeren Entfernungen schließlich. Diehl & Gagnon (2007) erhielten ebenfalls, allerdings für Wasser- und Sumpfpflanzen in Nährlösungen, sehr hohe Anreicherungsfaktoren vom 55 bis 326-fachen der eingesetzten Pt-Konzentration. Dabei stellte sich heraus, dass sich bei pH 8 die Aufnahme des Pt durch Huminsäure verdoppelte, während verschiedene Nährstoffe (Zn, Ca) keinen Einfluss hatten. Für Cd und Zn hingegen sind gegenseitige Beeinflussungen der Aufnahme bei unterschiedlichen Konzentrationen im Boden beschrieben (Bunluesin et al. 2007; Herber 2004). Dieser Effekt resultiert aus ähnlichen Ionenradien dieser Metalle (Holleman & Wiberg 1995), so dass Cd auch durch Zn-Kanäle der Pflanzen gelangen kann. Zimmermann (2002) postuliert ein ähnliches Verhalten auch für die PGE bei Muscheln. Zumindest divalente Ionen wie  $Pt^{2+}$  könnten durch Calciumkanäle diffundieren, wie es für  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  oder  $Zn^{2+}$  bereits nachgewiesen wurde (Comhaire et al. 1994; Hogstrand et al. 1996; Verbost et al. 1987). Dies ist ein auch bei Pflanzen und Landtieren denkbarer Vorgang.

Anreicherungsfaktoren unter eins wurden nur bei Pb und Sb festgestellt, welche von den Pflanzen demnach nur in äußerst geringem Maße aufgenommen werden. Besonders hoch fallen die Anreicherungsfaktoren bei den essentiellen Metallen Mo, Cu und Zn aus, obwohl gerade die beiden letztgenannten im Boden auch in den höchsten Konzentrationen vorliegen. Dies legt die Vermutung nahe, dass spezielle Mechanismen existieren, mit denen die Pflanzen die Versorgung mit diesen Metallen auch bei geringen Umweltkonzentrationen sicherstellen. Bereits die Verteilung der Metallkonzentrationen in den Pflanzen lässt diesen Schluss zu. Dort sinken die Gehalte der genannten Metalle zwar zunächst mit den ebenfalls fallenden Bodenkonzentrationen, pendeln sich jedoch ab ca. 10 m auf ein Niveau ein, welches dann in den Pflanzen gehalten wird, obwohl die Bodenkonzentrationen weiter fallen. Die Pflanzen sind also in der Lage, zumindest bei niedrigen Bodenkonzentrationen die Gehalte der essentiellen Metalle ihren Bedürfnissen anzupassen.

In Schäfer et al. (1998) werden die Anreicherungsfaktoren der PGE in Pflanzen als ähnlich hoch beschrieben, wie die immobil bis mäßig mobiler Metalle (z.B. Cu). Dabei weist Pt einen höheren Anreicherungsfaktor auf als Rh. Als immobil werden Pb, Cr und Hg bezeichnet, als moderat mobil Cu und Ni und als mobil und pflanzenverfügbar Zn und Cd. Die Anreicherungsfaktoren von Pt und Rh in der aktuellen Studie liegen ähnlich hoch wie die der essentiellen Metalle Mo oder Zn, jedoch niedriger als bei Cu.

Bei den Würmern werden leicht höhere Werte erreicht als bei den Pflanzen, die Verläufe sowie welches Metall wie hoch angereichert wird sind jedoch sehr ähnlich.

Auch bei den Würmern liegen die Anreicherungsfaktoren der PGE ähnlich hoch, wie bei den essentiellen Metallen Mo und Zn. Es scheinen also für diese Metalle ähnliche Aufnahmemechanismen vorzuliegen. Besonders gut werden wahrscheinlich hauptsächlich gelöste Ionen aufgenommen, da die Würmer im Gegensatz zu Pflanzen nicht aktiv Komplexbilder zur Mobilisierung von Metallen an den Boden abgeben.

Für die Aufnahme und Anreicherung durch Tiere sind mehrere Möglichkeiten denkbar. So können die Stoffe durch die Lipophase der Zellmembran diffundieren, sie können als Ionen durch Wasserkanäle eindringen oder sie binden an lipophile Substanzen (Carrier) und diffundieren anschließend durch die Zellmembran. Dieser Weg ist auch für die PGE denkbar, da sie eine hohe Fähigkeit zur Bildung koordinativer Bindungen besitzen (Holleman & Wiberg 1995). Auch Phagocytose der Partikel durch Darmepithelzellen ist denkbar.

Wie schon bei den Pflanzen, fallen auch bei den Würmern die extrem niedrigen Anreicherungsfaktoren bei Pb und Sb auf. Da besonders Pb im Boden stark gebunden und demnach nur in geringsten Mengen verfügbar ist (Gerhardsson 2004), stellt dies einen weiteren Hinweis auf die ionische Aufnahme dieses Metalls durch Pflanzen und Tiere dar.

Besonders steil und wesentlich stärker als in den Pflanzen wird jedoch Cd von den Würmern angereichert. Hierbei wird ein Anreicherungsfaktor von fast 70 erreicht. Cd ist als ein sehr starker Inducer für Metallothioneine bekannt (High et al. 1997), kleine cysteinreiche Proteine, die in Tieren (aber auch Pflanzen) zur Speicherung essentieller und Eliminierung giftiger bzw. überschüssiger Metalle gebildet werden (vgl. Kapitel 4.2.3.5). Bei Aufnahme von Schwermetallen werden Metallothioneine gebildet, die Metalle werden gebunden und entweder in der Zelle gespeichert oder in die Niere transportiert und dort ausgeschieden. Cd hat nun eine sehr starke Affinität zu den Metallothioneinen, so dass es sich fest daran bindet und dabei auch andere, vorher gebundene Metalle ablösen kann. Auf diese Weise kann es sich, wenn entsprechende Aufnahmeraten vorliegen, stark in tierischem Gewebe anreichern.

Für die PGE sind sogar noch wesentlich höhere Affinitäten zu Metallothioneinen beschrieben (Zhang et al. 1997) und auch deren Bildung wird von ihnen induziert (Singer 2003). Werden die Metalle nun an die Metallothioneine gebunden, wird das Konzentrationsgefälle zwischen Äußerem und Innerem der Zelle aufrecht gehalten, so dass auch bei niedrigen Außenkonzentrationen eine Diffusion in die Zelle stattfindet. Wahrscheinlich werden auch Pt und Rh in den Würmern gebunden und so stark angereichert. Die wesentlich geringeren Anreicherungsfaktoren im Vergleich zu Cd oder Cu und Zn weisen jedoch auf eine deutlich geringere Aufnahmerate hin. Dies ist

wahrscheinlich durch die um den Faktor 100 bis 1000 niedrigeren Konzentrationen im Boden bedingt, welche die Aufnahme erschwert.

Diese wesentlich niedrigeren Metallkonzentrationen in Verbindung mit dem im Vergleich zu Pflanzen und Würmern geringeren direkten Bodenkontakt bewirken in den Mäusen die fehlende Nachweisbarkeit der PGE. Dadurch konnten auch keine Anreicherungsfaktoren errechnet werden. Mo, Cu und Zn wiesen jedoch wiederum ähnliche Anreicherungsfaktoren auf, die aber unter denen der Würmer lagen. Die eben diskutierte Anreicherung des Cd in der Niere durch die Metallothioneine lässt sich bei der Maus dagegen gut nachvollziehen, hier liegen die höchsten Werte dieses Metalls vor, gefolgt von der Leber und schließlich dem Muskel. Dass die Anreicherung nicht so extrem hoch ist wie bei den Würmern, ist wohl wiederum auf den geringeren Kontakt mit dem kontaminierten Material (Boden) zurückzuführen, auch bei den anderen Metallen. Veltmann et al. (2007 a) bestätigen die Bindung von Cd an Metallothioneine in Kleinsäugetern. Auch wird eine nur sehr geringe Ausscheidung beschrieben, die Verdünnung des aufgenommenen Metalls erfolgt hauptsächlich über das Wachstum.

## **4.3 Cytotoxizitätsversuche mit Darmepithelzellen**

### **4.3.1. Toxizitätstests in Zellkultur**

Bei dem in dieser Studie eingesetzten Test handelt es sich um ein Verfahren, welches bereits in etlichen Studien mit Erfolg eingesetzt wurde (Hussain et al. 2005; Schmid et al. 2007). In der Literatur ist es als gängiger Test zur Bestimmung der Toxizität einer Substanz beschrieben (Fent 2003, S.128).

In der vorliegenden Untersuchung wurden zunächst Stammlösungen der Metalle in bidestilliertem Wasser angesetzt, die dann mit Kulturmedium auf die entsprechenden Expositionskonzentrationen verdünnt wurden. Da Zellkulturmedien eine Vielzahl verschiedener organischer und anorganischer Stoffe enthalten, sind auch eine große Zahl von Reaktionen der eingesetzten Metallionen mit diesen Stoffen möglich, welche in unterschiedlichen Endprodukten resultieren. Dies können Oxidationen, Reduktionen oder auch Ausfällungen unlöslicher Verbindungen sein, welche den Anteil der gelösten Metallionen verringern, während jedoch die Gesamtmetallkonzentration im Expositionsmedium gleich bleibt. Andererseits sind auch Komplexierungen denkbar, die die Löslichkeit der Metalle verbessern.

Zusätzlich zu diesen Vorgängen hat auch die eingesetzte Zelllinie einen starken Einfluss auf die Ergebnisse. Da Darmepithelzellen im Verdauungssystem natürlicherweise mit einer großen Zahl aller möglichen (schädlichen) Substanzen in Kontakt kommen, ist vorstellbar, dass sie eine höhere Widerstandskraft gegen Umwelteinflüsse besitzen als Lungenzellen. Diese stehen zwar ebenfalls direkt mit der Umwelt in Kontakt, jedoch ist die Menge der mit der Luft aufgenommenen Schadstoffe geringer, da in Nase und Rachen bereits sehr starke Reinigungsmechanismen greifen und die Konzentrationen im Allgemeinen niedriger sind. Hier ausgefiltertes Material gelangt dann jedoch über Husten und anschließendes Schlucken in den Darm. Allerdings ist das durchgeschleuste Volumen in den Lungen ungleich größer als im Darm, wo im Gegenzug höhere Konzentration potentiell toxischer Stoffe auftreten. Zudem ist die Lungenoberfläche mit einem dünnen Film überzogen, welcher Antioxidantien enthält und so eine gewisse Schutzwirkung entfaltet (Kelley, 2004).

Verschiedene Untersuchungen bestätigen die niedrigere Empfindlichkeit der eingesetzten HT29 Zellen im Vergleich zu Zellen anderer Herkunft. Sobottka & Berger (1992) testeten verschiedene Substanzen an verschiedenen Zelllinien auf ihre zellteilungshemmenden Fähigkeiten. Dabei zeigten die HT29-Zellen die höchste Resistenz im Vergleich zu den anderen untersuchten Zellen. Auch Navarro et al. (2006) fand eine hohe Widerstandskraft gegen verschiedene Pd-Verbindungen, gegenüber anderen von ihm eingesetzten Zelllinien. Neben der eingesetzten Zelllinie spielen natürlich auch die Expositionsdauer und die Metallkonzentration eine wichtige Rolle (Chen et al. 2003; Ermolli et al. 2001).

Mit  $LC_{50}$  von 0,8 bzw. 0,95 mmol/L zeigen Pd und Pt im Vergleich mit den anderen Metallen eine sehr hohe Toxizität, die ähnlich hoch liegt wie bei Cd oder Cr. Schmid et al. (2007) gibt eine  $LC_{50}$  für Pd und Pt von 0,4 mmol/L an, neu synthetisierte organische Palladiumverbindungen zeigten mit verschiedenen Zellen  $LC_{50}$  von 90 bzw. über 200  $\mu\text{mol/L}$  für Pd-Clotrimazol and Pd-Chloroquin, wobei HT29-Zellen eine relativ hohe Resistenz mit 155 bzw. über 200  $\mu\text{mol/L}$  zeigten (Navarro et al. 2006).

Diese Werte liegen zwar etwas unter der in der vorliegenden Arbeit gefundenen, sind jedoch in einer ähnlichen Größenordnung angesiedelt. Diese Unterschiede beruhen eventuell auf dem unterschiedlichen Lösungsverhalten der Metalle, da z.B. bei Schmid et al. (2007) die Salze direkt in Kulturmedium aufgelöst wurden, während sie in der vorliegenden Studie in Wasser gelöst vorlagen. Rh ist mit einer  $LC_{50}$  von 1,7 mmol/L deutlich weniger toxisch, liegt aber in einer ähnlichen Region wie Zn und ist noch deutlich giftiger als Pb. Schaut man auf die LOEC, also die Konzentrationen, bei denen die ersten Effekte auf die Zellen messbar sind, so werden die PGE jedoch meist erst bei

relativ hohen Konzentrationen aktiv. Mit LOEC von 0,5, 0,25 und 2,5 mmol/L für Pt, Pd und Rh liegen sie im oberen Bereich der untersuchten Metalle und sind vergleichbar mit Cd, Cu und Zn.

Das ebenfalls verkehrsbürtige Element Sb zeigt über den kompletten Konzentrationsbereich keine Wirkung auf die Zellen weshalb weder eine LC<sub>50</sub> noch eine LOEC berechnet werden konnten. Durch Ausfällungs- und Adsorptionsvorgänge beim Herstellen der Stammlösung lag zudem eine niedrigere Ausgangskonzentration vor, so dass die höchste Expositionskonzentration nur ca. 0,5 mmol/L betrug.

Die beiden essentiellen Metalle Cu und Zn zeigen deutliche Effekte, die in ähnlichen LC<sub>50</sub> von 1,1 bzw. 1,5 mmol/L resultieren. Damit ist eine wesentlich geringere Toxizität gegeben, als es bei den PGE der Fall ist. Sie weisen jedoch mit einer LOEC von 0,5 mmol/L bereits bei geringen Konzentrationen eine Giftwirkung auf. Shrivastav et al. (2006) fand mit organischen Kupferverbindungen bei ca. 0,012 mmol/L eine 50%ige Inhibierung der Zellteilung, obwohl die gleiche Zelllinie wie in der vorliegenden Studie verwendet wurde. Diese im Vergleich sehr niedrigen Konzentrationen lassen sich auf die organische Natur dieser Metallverbindungen zurückführen, die wahrscheinlich wesentlich leichter von Zellen aufgenommen werden können als anorganische Komplexe oder reine Metallionen. Die Toxizität von Zn als wichtigem essentiellen Metall wird als meist gering angegeben (Peganova & Eder 2004).

Cd und Cr zeigen erwartungsgemäß eine recht hohe Toxizität mit LC<sub>50</sub> von 0,8 bzw. 0,9 mmol/L, die mit einer niedrigen LOEC und damit einer Wirkung bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen einhergeht. Beide Metalle verursachen erste messbare Effekte bereits bei Konzentrationen, die ca. eine bis zwei Größenordnungen unter denen von Pt und Pd liegen, den nächsten folgenden Metallen. Pb mit einer LC<sub>50</sub> von 5,9 mmol/L weist bei dieser Versuchsanordnung nur eine äußerst schwache Wirkung auf. Cd und Cr stellen die wohl am Besten untersuchten Schwermetalle dar und können somit als wertvolle Vergleichselemente für die bisher nahezu noch nicht untersuchte Wirkung der PGE dienen.

Die hohe Toxizität von Cd und Cr wurde bereits früher beschrieben (Bagchi et al. 2002; Ermolli et al. 2001; Schmid et al. 2007), wobei dort jedoch wesentlich niedrigere LC<sub>50</sub> von 0,03 mmol/L bei menschlichen Keratinocyten bzw. 0,02 mmol/L bei menschlichen Lungenepithelzellen nach Exposition mit Natriumchromat bzw. Chromoxid beschrieben wurden. Für CdCl<sub>2</sub> wird in Schmid et al. (2007) eine LC<sub>50</sub> von 0,005 mmol angegeben. Takano et al. (2002) fand für CdCl<sub>2</sub> deutlich höhere LC<sub>50</sub> von 220 bis 250 µmol/L in Alveolarzellen, die jedoch immer noch erheblich unter den aktuell gefundenen Werten liegen. Auch bei Insektenzellen der asiatischen Tigermücke

(*Aedes albopictus*) wurden  $LC_{50}$  von 140  $\mu\text{mol/L}$  bei der Exposition mit  $\text{CdCl}_2$  festgestellt (Braeckman et al. 1997). In Versuchen mit den Larven des Zebrafischblinds (*Danio rerio*) wurden bereits bei 5  $\mu\text{mol}$  Zelltod und Schäden am Riechepithel festgestellt, die  $LC_{50}$  für 96 Stunden lag bei 18,8  $\mu\text{mol/L}$  (Matz & Krone 2007). Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse liegt in der Speziation der Metalle in der jeweiligen Lösung, diese spielt für das toxische Potential eine wichtige Rolle. In einer Untersuchung von Ermolli et al. (2001) wurde z.B. herausgefunden, dass  $\text{CrCl}_3$  bis zu einer Konzentration von 1  $\text{mmol/L}$  nicht toxisch war. Die Wirkung eines Metalls hängt also neben der eingesetzten Form auch von eventuellen Veränderungen in der Testlösung ab, da hier Reduktions- oder Oxidationsvorgänge nicht völlig auszuschließen sind.

Gleiches gilt natürlich ebenfalls für andere Metalle. Takano et al. (2002) konnte bei einer Exposition von primär kultivierten Alveolarzellen für Pb nur sehr schwache Effekte feststellen, was sich mit den aktuell gefundenen Daten sehr gut deckt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Expositionskonzentrationen nur bei 0,1 bis 0,5  $\text{mmol/L}$  lagen, so dass über die Effekte bei höheren Konzentrationen keine Aussagen gemacht werden können. Auch Nampoothiri et al. (2007) erhielt bei Exposition mit Pb nur eine schwache Auswirkung auf den Level reduzierten Glutathions in den untersuchten Rattenovazellen, einen von etlichen Angriffspunkten von Pb in der Zelle.

#### 4.3.2. Test auf reaktive Sauerstoffspezies

Der ROS-Test zeigt das Potential eines Stoffs zur Bildung reaktiver Sauerstoffspezies und der damit einhergehenden Schädigung der Zelle. Es kann davon ausgegangen werden, dass besonders einige Metalle ein hohes Potential zur Bildung von ROS besitzen, während jedoch andere aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften nicht dazu in der Lage sind (z.B. Harris & Shi 2003; Lu et al. 2005). Bei dem Test handelt es sich um ein etabliertes Verfahren, welches bereits für eine Vielzahl von Substanzen an verschiedenen Zelllinien eingesetzt wurde, um deren Potential zur Bildung von reaktiven Sauerstoffspezies zu erforschen (Chen et al. 2003; Limbach et al. 2007; Ye et al. 1999).

Pt und Pd wiesen eine nahezu gleich starke Fähigkeit zur Bildung von ROS auf. Nach der Exposition der Zellen mit den Metallen steigt die ROS-Konzentration in beiden Fällen auf den 25-fachen Wert der Kontrolle. Rh zeigt eine deutlich schwächere Reaktion, aber auch hier steigt die ROS-Menge in den Zellen auf das 9-fache des Kontrollwerts.

Zur Fähigkeit von PGE zur Induktion von ROS existiert bisher so gut wie keine Literatur. Schmid et al. (2007) fand einen geringeren Anstieg auf das 11,3-fache bei Pt, Pd hatte hingegen keinen Einfluss auf die ROS-Menge. Möglicherweise sind die bei Schmid et al. verwendeten Lungenepithelzellen durch den deutlich stärkeren Kontakt mit Luftsauerstoff und die daraus entstehenden Sauerstoffverbindungen in der Zelle mit besseren Schutzmechanismen ausgestattet als Körperzellen, die nicht in verstärktem Maße mit Sauerstoff in Berührung kommen. Auch die Speziation der Metalle spielt eine Rolle, da bei Schmid et al. Pt(II) mit 2,4-fachem Anstieg deutlich weniger ROS bildete, als das oben aufgeführte Pt(IV). In der vorliegenden Studie wurden ebenfalls Pt(IV)-Salze eingesetzt.

Betrachtet man analog zum Vitalitätstest auch hier die Konzentrationen, bei denen erste Reaktionen auftreten, so sind Platin und Palladium mit 0,005 mmol/L bzw. 0,03 mmol/l sehr früh aktiv und weisen neben Cu die niedrigsten LOEC unter den getesteten Metallen auf. Bei den höchsten getesteten Konzentrationen sind jedoch wieder leicht niedrigere ROS-Konzentrationen messbar. Eine Erklärung hierfür sind toxische Effekte, die jedoch nicht vom ebenfalls durchgeführten Vitalitätstest erfasst wurden (vgl. Kapitel 4.3.1). Durch die Schädigungen wurden bei höheren Konzentrationen die Zellstoffwechselvorgänge in den Mitochondrien zunehmend gestört, wodurch die Bildung von ROS beeinflusst wurde und die Zellen schließlich abstarben, weshalb die ROS-Gehalte wieder geringer wurden. Man kann die abnehmende ROS-Konzentration bei höheren Metallkonzentrationen deshalb als abnehmende Zellvitalität interpretieren. Auch bei Schmid et al. (2007) trat dieses Verhalten bereits auf.

Rhodium zeigt mit einem Anstieg auf den zehnfachen Gehalt der Kontrolle den niedrigsten Wert für PGE, wobei jedoch erste Effekte bereits bei 0,25 mmol/l auftreten, während bei Schmid et al. auch Rh keine ROS-Bildung verursachte. Auch hier spielt wohl die verwendete Zelllinie eine entscheidende Rolle.

Sb konnte keinen Anstieg der ROS-Gehalte in den Zellen verursachen. Sb wird als dem As chemisch ähnlich beschrieben, wobei es jedoch noch reaktionsträger ist (Greenwood & Earnshaw 1988). Da As als nicht zur Bildung von ROS befähigt beschrieben ist (Ercal et al. 2001), kann davon ausgegangen werden, dass auch Sb nicht dazu in der Lage ist. Insofern stimmen die Beobachtungen sehr gut mit der erwarteten Reaktion überein.

Auch Zn verursacht keine vermehrte Bildung von ROS in den Zellen, während Cu einen starken Anstieg auf das 27-fache des Kontrollwerts verursachte, bei einer LOEC von 0,01 mmol/L. Die Fähigkeit von Cu zur Bildung von ROS ist bereits beschrieben



(Ercal et al. 2001). Bei der Exposition von Forellenhepatocyten mit 10  $\mu\text{mol/L}$  Cu konnte ein Anstieg der ROS auf den fünf- bis sechsfachen Wert gemessen werden (Krumschnabel et al. 2005). Sowohl in der Stärke der Reaktion, als auch bei der LOEC ist Cu damit mit den beiden PGE Pt und Pd vergleichbar. Allerdings war bei Cu bei den getesteten Konzentrationen noch keine Sättigung sichtbar. Da jedoch bei Pt und Pd bei diesen Konzentrationen bereits eine Verringerung der ROS-Induktion festgestellt wurde, wurde auf den Test höherer Metallgehalte verzichtet.

Obwohl keine ROS-Bildung durch Zn in der aktuellen Studie gemessen werden konnte, ist in der Literatur durchaus die ROS-induzierte Apoptose nach Exposition mit Zn beschrieben (Chang et al. 2005). Allerdings wurden hier wesentlich höhere Konzentrationen von 5 bis 25 mmol/L eingesetzt und die ROS nur indirekt durch eine verlängerte Lebensdauer nach Zugabe eines Radikalfängers nachgewiesen. Cd hingegen ist nicht zur Bildung von ROS fähig (Ercal et al. 2001; Harris & Shi 2003). Da Zn in der gleichen Gruppe des Periodensystems steht wie Cd und es sehr ähnliche chemische Eigenschaften besitzt ist (Greenwood & Earnshaw 1988), ist seine Fähigkeit zur ROS-Bildung höchstwahrscheinlich ebenfalls nur gering ausgeprägt.

Wie eben bereits erwähnt sind Cd, aber auch Pb nicht zur Bildung von ROS in der Lage (Ercal et al. 2001; Harris & Shi 2003). Dies deckt sich sehr gut mit den Daten der vorliegenden Versuche, in denen ebenfalls keinerlei Reaktion im getesteten Konzentrationsbereich festgestellt werden konnte.

Die mit Abstand stärkste Produktion von ROS in den untersuchten Zellen wurde durch Chrom verursacht. Hierbei wurde die 40 -fache Menge der Kontrolle erreicht, allerdings war auch hier das Maximum nicht erreicht. Dies bedeutet, dass Pt und Pd bei 0,1 bzw. 0,25 mmol/L ca. 60 % des Effekts von Chrom bei 2,5 mmol/L zeigen. Cr ist als ein starker Induktor für ROS beschrieben ist (Bagchi et al. 2002; Ercal et al. 2001; Schmid et al. 2007; Ye et al. 1999). Mit einer LOEC von 0,25 mmol/L fängt Cr in der aktuellen Studie jedoch erst bei recht hohen Konzentrationen an zu wirken. Dies war bei Schmid et al. (2007) anders, hier zeigte Chrom ebenfalls eine sehr frühe Reaktivität schon bei geringsten Konzentrationen.

Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass die Platingruppenmetalle ähnlich starke Induktoren für ROS sind wie Kupfer und immerhin gut 60 % der Wirkung von Chrom, einem der in dieser Hinsicht am stärksten aktiven Metalle, aufweisen. Nimmt man jedoch die Konzentration als Maß, bei der erste Effekte sichtbar werden, ergibt sich ein gänzlich anderes Bild. Hier sind die PGE, besonders Platin, mit sehr niedrigen Initialkonzentrationen deutlich früher aktiv, als das hochaktive Chrom.

Aufgrund der festgestellten Daten, wird deutlich, dass die von den KFZ emittierten PGE durchaus potentielle und potente Gifte darstellen, die in ihrer Stärke etwa vergleichbar sind mit Cadmium und Chrom. Dabei liegt jedoch die Konzentration, bei der erste Effekte auftreten, bei den PGE etwa eine Größenordnung höher. Rhodium ist deutlich weniger toxisch und liegt in der gleichen Größenordnung wie Kupfer oder Zink. Es ist aufgrund der derzeit noch sehr niedrigen Konzentrationen in der Umwelt jedoch von keiner akuten Gefahr durch diese Edelmetalle auszugehen. Da jedoch in den nächsten Jahren mit steigenden Konzentrationen durch zunehmende Autozahlen und höhere Fahrleistungen gerechnet werden muss, ist in Zukunft durchaus ein Gefährdungspotential vorhanden. Dies wird verstärkt durch die Möglichkeit einer Anreicherung im Gewebe, wie es in der aktuellen Untersuchung auch für die Pflanzen und Regenwürmer nachgewiesen werden konnte.

Auch chronische Effekte oder eine allgemeine Schwächung der betroffenen Organismen durch einen Energie-Mehrverbrauch, hervorgerufen durch Entgiftungsmechanismen, sind nicht auszuschließen, sondern sogar zu vermuten. So wurde bereits eine gesteigerte Nahrungsaufnahme bei erhöhten Schwermetallgehalten in Regenwürmern nachgewiesen (Hobbelen et al. 2006 a), die auf einen Mehrbedarf wegen der Metallkonzentrationen zurückgeführt wurden. Aus diesem Grund sollten die aktuellen Belastungen und Verteilungen in der Natur weiter überwacht werden. Eine früher wegen des Edelmetallcharakters postulierte Unbedenklichkeit der PGE ist jedoch sicher auszuschließen.

#### 4.4 Bedeutung der Platingruppenelemente für die Umwelt

In Deutschland wurde der Autoabgaskatalysator Mitte der 80er Jahre des vergangenen Jahrhunderts in Fahrzeugen mit Ottomotor eingeführt. Seit 1993 müssen alle Kfz, die in der Europäischen Union neu zugelassen werden, über einen Katalysator verfügen (Palacios et al. 2000 b). Einige Jahre später wurden auch Katalysatoren für Dieselfahrzeuge Standard (Moldovan et al. 1999). Auch in der chemischen Produktion (als Katalysatoren), Benzinraffination und Schmuckindustrie werden PGE eingesetzt. In der Zahnmedizin und der Krebsbehandlung spielen diese Elemente ebenfalls eine Rolle. In den letzten Jahren stieg die Nachfrage nach PGE deutlich an auf zuletzt über 150 t Pt, 200 t Pd und 15 t Rh (Jolie 2007). Ca. ein Drittel des Pt, die Hälfte des Pd und fast das gesamte Rh gehen dabei in die Katalysatorproduktion (Barbante et al. 2001). Die sich daraus ergebenden ansteigenden Konzentrationen in der Umwelt konnten bereits früh festgestellt werden (Helmers & Mergel 1998; Jarvis et al. 2001; Schäfer et al. 1999) und wurden in der vorliegenden Untersuchung bestätigt. Auch die globale Verteilung der PGE wurde durch Untersuchungen von Barbante et al. (2001) deutlich, die stark erhöhte PGE-Gehalte in Schnee aus Grönland detektierten.

Trotz dieser Erkenntnisse zum Anstieg der PGE in der Umwelt ist die biologische Verfügbarkeit und Toxizität bisher nur wenig erforscht. Inzwischen wurde festgestellt, dass lösliche, aber auch partikulär gebundene PGE von verschiedenen Organismen aufgenommen und angereichert werden. In der vorliegenden Studie wurde dies in der natürlichen Umgebung für zwei Pflanzenarten und Rotregenwürmer bewiesen. Diese nahmen die PGE nicht nur auf, sondern reicherten sie sogar deutlich über die Umgebungskonzentration an. Bei niedrigen Umweltkonzentrationen war dieser Effekt extrem stark ausgeprägt. Hierbei wurde festgestellt, dass besonders Organismen, die eine enge Verbindung zum Boden haben, sehr hoch belastet sind und auch die höchsten Anreicherungen aufwiesen. Frühere Untersuchungen zeigten ebenfalls bereits Aufnahme der PGE (z.B. Djingova et al. 2002; Lesniewska et al. 2004 a & b; Moldovan et al. 2001; Sures et al. 2001; Ek et al. 2004 a & b) aus der Umwelt. Auch die Akkumulation konnte in Laborexperimenten bereits nachgewiesen werden, wobei für diese Versuche jedoch oft lösliche Salze verwendet wurden (z.B. Frank 2005; Singer 2003), aber auch zerriebenes Katalysatormaterial oder Straßenstaub (Som 2004, Zimmermann 2002). Dabei konnte in der vorliegenden Studie bewiesen werden, dass die Anreicherungsfaktoren von Pt und Rh durchaus im Bereich essentieller Elemente wie Mo oder Zn liegen, wobei Pt meist höher angereichert wurde als Rh.

Welche Auswirkungen diese Entwicklung jedoch auf die Organismen hat, ist bisher noch weitgehend unbekannt. Zur toxikologischen Wirkung dieser Metalle gibt es bisher nur wenige Untersuchungen. Besonders die Toxizität Kfz-bürtiger PGE ist bisher nicht untersucht. Deshalb muss auf Untersuchungen mit löslichen PGE-Salzen zurückgegriffen werden, Studien zur Wirksamkeit Pt-haltiger Zytostatika aus der Tumorbekämpfung werden jedoch ausgelassen.

In Moosen konnte nach Exposition mit löslichen PGE-Salzen schlechteres Wachstum und DNA-Schäden festgestellt werden, die umso stärker ausfielen, je höher die Konzentrationen waren (Gagnon et al. 2006). Bei Süßwasserperiphyton, welches ebenfalls mit löslichen PGE exponiert wurde, zeigten sich jedoch keine signifikanten Effekte auf die Photosyntheseaktivität (Rauch et al. 2004 a). Ravindra et al. (2004) beschreiben die Symptome einer Pt-Schädigung bei Pflanzen mit rotbraunen Streifen auf den Blättern und stark verstärktem Wurzelwachstum. Bei Ratten wurde nach täglicher Gabe verschieden stark konzentrierter PGE-Lösungen Vakuolisierung und eosinophile Einschlüsse in den Nebennieren, Verkleinerung der Glomeruli in den Nieren und eine Vergrößerung der weißen Substanz in der Milz festgestellt. Auch DNA-Schädigungen kamen vor (Gagnon 2005). Bünger et al. (1996) beschreiben Schädigungen der DNA in verschiedenen Zelllinien durch Pt, Pd oder Rh-Komplexe. Auch starke Anstiege von Metallothioneinen und Hitzeschockprotein70 in Dreikantmuscheln nach Exposition mit löslichen PGE (Frank 2005; Singer 2003), zerriebenem Katalysatormaterial und Klärschlamm (Som 2004) wurden festgestellt.

In der vorliegenden Studie wurde eine hohe Toxizität von Pt, Pd und Rh nach Exposition von Darmepithelzellen mit löslichen Salzen festgestellt. Dabei wurden für Pt und Pd ähnlich niedrige LC<sub>50</sub> festgestellt, wie bei Cd, Cr oder Cu und sogar deutlich niedrigere als bei Pb. Allerdings traten die Effekte erst bei höheren Konzentrationen auf, nur Pt war vergleichbar mit Cd, Cu und Zn. Auch die Induktion reaktiver Sauerstoffspezies konnte bei allen drei PGE nachgewiesen werden. Hierbei wurden sehr hohe Werte erreicht, gleichzeitig konnten Effekte bereits bei niedrigen Expositionskonzentrationen beobachtet werden.

Trotz inzwischen besserer Kenntnis der allgemeinen Toxizität der PGE und der sich daraus ergebenden Erkenntnis, dass sie weit weniger harmlos sind als bisher angenommen, sind weitere Untersuchungen speziell zur Wirkungsweise der Kfz-emittierten PGE dringen nötig.

Beim Menschen sind hauptsächlich allergische Reaktionen nach Exposition beschrieben. In Bezug auf die Belastung des Menschen mit PGE existieren vor allem Publikationen über die PGE-Gehalte in Körperflüssigkeiten wie Blut oder Urin. Als

Hintergrundbelastung werden dabei Werte von 0,3 – 6,9 ng/L Pt im Blut und 0,2 – 19 ng/L Pt im Urin angegeben (Begerow & Dunnemann 2000). Bei berufsbedingter Exposition mit PGE sind die Werte jedoch wesentlich höher. Industriearbeiter erreichten Pt-Werte von 180 ng/L Pt im Blut und sogar bis zu 6270 ng/L Pt im Urin (Alt et al. 1997; Messerschmidt et al. 2000; Schierl et al. 2000; Schuster et al. 1999). Zahnersatz führt ebenfalls zu erhöhten Werten im Urin (Begerow & Dunnemann 2000).

Aber auch der Normalbürger ist betroffen, auch wenn bisher davon ausgegangen wird, dass die PGE kein Gesundheitsrisiko für die Allgemeinbevölkerung darstellen (Merget & Rosner 2001). Auch wenn mehrere Studien für stark verkehrsexponierte Personen (Straßenarbeiter, Busfahrer) keine signifikant erhöhten Pt-Ausscheidungen im Urin aufweisen (Begerow & Dunnemann 2000), muss doch von einer Aufnahme PGE-haltiger Luft ausgegangen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass in der Luft an verkehrsreichen Straßen Pt- bzw. Rh-Konzentrationen von bis zu 4 pg/m<sup>3</sup> Pt und 0,2 pg/m<sup>3</sup> Rh, gebunden an lungengängigem Feinstaub (PM<sub>10</sub>) vorliegen. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration von Pt ist mit 2 µg/m<sup>3</sup> angegeben und somit ca. 6 Größenordnungen höher. Untersuchungen an Kindern ergaben jedoch Zusammenhänge zwischen der Pt-Konzentration und der Anzahl neutrophiler und abgestoßener Zellen in der Nasenschleimhaut. Dies deutet auf Entzündungsreaktionen hin (Schins et al. 2004).

Aquatische Lebewesen sind im allgemeinen höheren Schadstoffkonzentrationen ausgesetzt, als Landlebende. Die Schwermetallkonzentrationen in Wasser sind in der Regel mehrere Größenordnungen höher als in der Luft. Da sich die PGE (und andere Schwermetalle) im Sediment anreichern (Golwer & Zereini 1998 a & b; Rauch & Morrison 1999; Zereini et al. 1997a & b), sind besonders Lebewesen mit intensivem Kontakt zum Gewässerboden erhöhten PGE-Konzentrationen ausgesetzt. Zimmermann (2002) konnte die Aufnahme und starke Anreicherung gelöster und partikulär gebundener PGE durch Dreikantmuscheln und Aale nachweisen. Wie in der vorliegenden Studie jedoch nachgewiesen wurde, sind auch eng mit dem Substrat verbundene (analog den sedimentlebenden aquatischen Arten) Landlebewesen wie Regenwürmer und Pflanzen in der Lage, im Boden vorhandene PGE aufzunehmen und sehr stark anzureichern. In weniger stark mit dem Boden interagierenden Arten wie den Gelbhalsmäusen konnte jedoch kein Pt oder Rh nachgewiesen werden. Als Akkumulationsindikatoren für terrestrische Habitate sind also in erster Linie Würmer zu empfehlen.

In Zusammenhang mit den stetig verbesserten Analysemethoden ist insbesondere die Erforschung der Pd-Gehalte in der Umwelt eine Aufgabe der

kommenden Jahre. Deren Analytik ist bisher äußerst aufwändig und besonders in niedrigen Umweltkonzentrationen fehlerbehaftet und gelingt nur nach vorherigen Anreicherungsschritten.

Die in der Einleitung formulierten Fragestellungen sind demnach zu beantworten:

- Der Eintrag der PGE in die Umwelt ist definitiv nachzuweisen. Dabei werden die höchsten Werte im Straßenstaub erreicht, gefolgt von Boden, Würmern und Sedimenten. In Pflanzen wurden nur relativ niedrige PGE-Gehalte gefunden, ebenso im Luftstaub, in den Organen der Mäuse waren sie nicht nachweisbar.
- Da in den Pflanzen, Würmern und Mäusen PGE gefunden wurden und diese sogar teilweise extrem hoch über das Umgebungsniveau angereichert wurden, kann ein Ökosystemtransfer bestätigt werden. Dabei scheint ein wichtiger Faktor die intensive Interaktion der Arten mit dem Boden zu sein. Je enger diese ist, desto besser werden die PGE aufgenommen und angereichert.
- Toxische Effekte sind bei allen drei PGE festzustellen. Die  $LC_{50}$  von Pt und Pd liegen im Bereich von Cd und Cr, die von Rh bei Cu und Zn. Auch die LOEC von Pt und Pd sind mit denen von Cu und Zn vergleichbar und ca. doppelt so hoch wie bei Cd. ROS werden jedoch bereits ab 0,005 bzw. 0,03 mmol/L bei Pt und Pd gebildet, deutlich unter der LOEC von 0,25 mmol/L von Cr. Auch die induzierte ROS-Menge liegt mit dem 25 bzw. 26-fachen der Kontrolle bei Pt und Pd ähnlich hoch wie bei Cu und nur wenig niedriger als bei Cr.
- Trotz der Aufnahme, den hohen Anreicherungsfaktoren und dem nachgewiesenen deutlichen toxischen Potential der PGE ist im Moment keine akute Gefährdung durch diese Metalle in der Umwelt auszusprechen. Selbst die höchsten gemessenen PGE-Gehalte in den Organismen liegen noch deutlich unterhalb der LOEC, die in den Zellversuchen festgestellt wurden. Allerdings kann sich das in Zukunft durch steigende Konzentrationen ändern und auch chronische Effekte sind nicht auszuschließen.

Die vorliegende Arbeit stellt eine wichtige Grundlage zur Beurteilung der aktuellen PGE-Konzentrationen in der Umwelt in verschiedenen terrestrischen Matrices dar. Besonders die Daten zur Aufnahme und Anreicherung der PGE in Pflanzen und Tieren, sowie die Untersuchungen zur Toxizität stellen eine wertvolle Hilfe zur Einschätzung dieser Metalle dar.

## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie wurden die Fragen nach den aktuellen Gehalten der PGE in der Umwelt, ihrer Aufnahme und Anreicherung sowie dem toxischen Potential beantwortet. Als Vergleichselemente wurden hierzu die ebenfalls hauptsächlich Kfz-emittierten Elemente Mo und Sb, die essentiellen Metalle Cu und Zn und die bekannt toxischen Elemente Cd, Cr und Pb untersucht.

Hierzu wurden zunächst an verschiedenen Probestellen in Luxemburg Luftstaubproben sowie Straßenstaub und Bodenproben gesammelt. Die Untersuchungen zum Ökosystemtransfer erfolgten anschließend an der Bundesautobahn 5 bei Bruchsal sowie an einer gering belasteten Referenzstelle. Hier wurden verschiedene Proben gesammelt: Böden, Pflanzen (Spitzwegerich und Schafgarbe) sowie Tiere (Rotregenwurm und Gelbhalsmaus) aus unterschiedlichen Entfernungen zur Fahrbahn. Diese wurden anschließend im Labor auf die Gehalte der verschiedenen Metalle untersucht.

Für die Metalluntersuchungen kamen die Verbundverfahren Mikrowellenaufschluss oder Königswasseraufschluss mit anschließender Detektion mit ICP-MS für die unedlen Metalle zum Einsatz. Pt und Rh wurden mit Hochdruckveraschung aufgeschlossen und anschließend voltammetrisch detektiert.

Die Toxizitätsuntersuchungen wurden mit menschliche Darmepithelzellen (Linie HT29) durchgeführt. Dies waren ein Test der Zellvitalität (MTT-Test) und ein Test auf die Fähigkeit zur Bildung reaktiver Sauerstoffspezies (DCF-Test).

Die PGE-Gehalte der Matrices nahmen vom Luftstaub über Pflanzen, Mäuse, Sedimente, Würmern, Boden und Straßenstaub zu. In den Luftstaubproben waren die 24-Stunden Proben oft stärker belastet als die Langzeitproben. Zwischen miteinander verbundenen Matrices wie Luftstaub, Straßenstaub und Boden konnten starke Übereinstimmungen der Metallverteilung festgestellt werden. Auch hohe Korrelationen der Metalle zwischen miteinander in Verbindung stehenden Matrices zeigten an, dass hier ein Austausch bzw. eine Aufnahme stattfand. In den Organen der Mäuse konnten nur Mo, Cu, Zn und Cd detektiert werden.

Die Luftstaubproben wiesen deutliche Unterschiede zwischen den 24 h- und den Langzeitbeprobungen auf. Aufgrund der Vergleiche zwischen den Luftstaubwerten und den damit in Verbindung stehenden Matrices Straßenstaub und Boden sind die Langzeitbeprobungen jedoch als aussagekräftiger anzusehen. Zwischen den beiden Beprobungsjahrgängen der Pflanzen und auch zwischen den beiden Pflanzenarten gab

es kaum Unterschiede. Es konnte jedoch ein starker Einfluss der Witterung und der Mahd an den Probestellen auf die Metallgehalte in den Pflanzen ausgemacht werden.

Der Vergleich der Probestellen in Luxemburg untereinander und der Luxemburger Probestellen mit der BAB 5 stellte die starke Abhängigkeit der Metallkonzentrationen von der Emissionsquelle und damit dem Verkehrsaufkommen klar. Die Böden an der sehr stark befahrenen BAB 5 wiesen höhere Pt und Rh-Konzentrationen auf als die Böden, und sogar ähnlich hohe wie der Straßenstaub der Luxemburger Probestellen, an denen ein deutlich geringeres Verkehrsaufkommen vorlag. Stellenweise konnte in Luxemburg ein zusätzlicher Eintrag aus weiteren Quellen wie der Schwerindustrie ausgemacht werden. Esch-sur-Alzette war die mit Abstand am stärksten belastete Probestelle Luxemburgs, gefolgt von Walferdange und Beckerich. In Esch-sur-Alzette war auch ein deutlicher Einfluss der dort ansässigen Schwerindustrie festzustellen.

Auch die Entfernung von der Metallquelle stellte sich als wichtiger Faktor für die Belastung einer Entnahmestelle heraus. Bei allen untersuchten Matrices wurde eine Abnahme der Metallkonzentrationen mit steigender Entfernung von der Quelle (Fahrbahn) festgestellt. Dabei fielen die Werte zunächst sehr stark, ab einer Entfernung von 10 m von der Fahrbahn erfolgte dann eine langsamere Absenkung. Dies ist vermutlich auf die dortige Waldgrenze zurück zu führen.

Die Korrelationsuntersuchungen zeigten meist starke Zusammenhänge zwischen den Metallen einer Matrix, aber auch zwischen den Metallen verschiedener Matrices. Dabei waren die Korrelationskoeffizienten umso größer, je intensiver der Kontakt zwischen den beiden Matrices war. Während Pflanzen bzw. Würmer mit dem Boden hohe Korrelationen bei den Metallen zeigten, waren diese bei den Mäusen und Boden weniger stark ausgeprägt.

Die Belastung der Umwelt durch den Menschen wird durch die Berechnung anthropogener Faktoren deutlich. Diese Faktoren, die anzeigen, wie viel stärker eine belastete im Vergleich zu einer unbelasteten Probestelle kontaminiert ist, waren für fast alle Probestellen und Matrices deutlich erhöht. Je nach Metall und Matrix unterschieden sich die Werte jedoch teils erheblich. Neben Cu und Zn erreichten Pt und Rh im Boden an der BAB 5 die höchsten Werte. Sie lagen, ebenso wie in den Würmern, zwischen 92 bis 106. In den Pflanzen wurden wesentlich geringere anthropogene Faktoren zwischen 1 und 37 erreicht. Dieser Effekt ist, da er ja direkt von den Metallkonzentrationen abhängt, wiederum auf die Mahd zurückzuführen. Pt wies dabei meist die höheren Faktoren auf. In den Mäusen wurden die höchsten Werte im Muskelgewebe und hier von Mo und Cd erreicht, Leber und Niere lagen deutlich darunter.



Im Gegensatz zu den anthropogenen Faktoren zeigen Anreicherungsfaktoren an, wie stark ein in der Umwelt vorliegendes Metall durch Organismen aufgenommen und angereichert wird. Hier erreichte Cd im Rotregenwurm mit einer 70-fach höheren Gewebekonzentration den höchsten Wert. Insgesamt waren jedoch die Anreicherungsfaktoren im Wurm bei allen Metallen am höchsten. Pt und Rh erreichten dabei das 20 bzw. 15-fache und lagen damit im Bereich essentieller Metalle wie Mo, Cu und Zn. Auch in den Pflanzen war dies der Fall, hier wurden jedoch nur 3fache Anreicherungsfaktoren bei beiden Metallen erreicht. Die niedrigsten Anreicherungsfaktoren wurden in den Mäusen errechnet.

Es konnte also eine hohe Belastung verschiedenster abiotischer Umweltkompartimente festgestellt werden, die auch die Konzentrationen in Organismen beeinflusst. Die PGE werden jedoch nicht nur aufgenommen, sondern sogar teilweise extrem stark angereichert. Deshalb wurden Zellversuche durchgeführt, um das toxische Potential der Metalle abzuklären.

Bereits der Vitalitätstest zeigte, dass Pt und Pd mit  $LC_{50}$  von je 0,8 mmol/L ähnlich niedrige  $LC_{50}$  aufwiesen, wie die bekannt toxischen Metalle Cr und Cu. Auch Rh mit einer  $LC_{50}$  von 1,7 mmol/L lag nur geringfügig höher, etwa im Bereich von Zn, aber deutlich unter Pb mit 5,9 mmol/L. Sb zeigte keine Reaktion. Die LOEC der PGE lagen mit 0,5; 0,5 und 2,5 mmol/L für Pt, Pd und Rh jedoch im Vergleich zu Cd und Cr etwas höher, im Bereich von Cu, Zn oder Pb.

Bei der Untersuchung zur Fähigkeit der Metalle, in den Zellen Reaktive Sauerstoffspezies zu induzieren, ergaben sich ähnliche Ergebnisse. Auch hier wiesen Pt und Pd ein sehr hohes Vermögen dazu auf, indem sie maximale Anstiege auf das 25 bzw. 26-fache der Kontrolle erreichten. Cu erreichte ebenfalls nur das 27-fache, während Cr als sehr starker Induktor die 40-fache ROS-Konzentration induzierte, ohne den Endpunkt erreicht zu haben. Rh erreichte noch den 9-fachen Wert der Kontrolle, während Sb, Zn, Cd und Pb keine ROS-Induktion verursachten. Zusätzlich zu den hohen ROS-Werten wiesen Pt und Pd LOEC von 0,005 bzw. 0,03 mmol/L auf, während Cr und Rh erst bei 0,25 mmol/L Reaktionen zeigten.

Trotz der Aufnahme und starken Anreicherung der PGE in den Organismen ist für den Augenblick eine akute Gefährdung auszuschließen, da die erreichten Konzentrationen noch deutlich unterhalb der LOEC liegen. Bei den sicher weiter steigenden Gehalten kann sich dies jedoch ändern und auch chronische Effekte dürfen nicht vernachlässigt werden. Hier sind weitere Forschungen dringend angebracht. Das Bild der chemisch edlen und deshalb unproblematischen PGE ist nicht mehr zeitgemäß.

## 6 Literatur

- Al-Bazi, S. J. und Chow, A. (1984) Platinum Metals-Solution chemistry and separation methods (Ion-exchange and solvent extraction). *Talanta*:31: 815- 836
- Alt, F., Jerono, U., Messerschmidt, J. und Tolg, G. (1988) The Determination of Platinum in Biotic and Environmental Materials .1.  $\mu\text{g/kg}$ -Range to  $\text{g/kg}$ -Range. *Mikrochimica Acta*:3: 299- 304
- Alt, F., Messerschmidt, J., Fleischer, M. und Schaller, K. H. (1994) Platinum. In: Analysis of Hazardous Substances in Biological Matrices. Angerer, J. and Schaller, K. H. 187- 205 VCH, Weinheim
- Alt, F., Eschnauer, H. R., Mergler, B., Messerschmidt, J. und Tolg, G. (1997) A contribution to the ecology and enology of platinum. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*:357: 1013- 1019
- Alt, F., Messerschmidt, J., Angerer, J., Gündel, J, Meyer, A. und Schramel, P. (2001) Rhodium. In: Analysis of hazardous substances in biological materials. Angerer, J. and Schaller, K. H. 273- 289 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Anke, M. A. (2004) Molybdenum. 2. Auflage: In: Elements and their compounds in the environment. Merian, E., Anke, M., Ihnat, M. und Stoeppler, M. 1007- 1037 Wiley-VCH, Weinheim
- Artelt, S., Levsen, K., König, H. P. und Rosner, G. (2000) Engine test bench experiments to determine platinum emissions from three-way catalytic converters. In: Anthropogenic platinum-group element emission: Their impact on man and environment. Zereini, F. und Alt, F. 33- 44 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Bagchi, D., Stohs, S. J., Downs, B. W., Bagchi, M. und Preuss, H. G. (2002) Cytotoxicity and oxidative mechanisms of different forms of chromium. *Toxicology*:180: 5- 22
- Balcerzak, M. (1997) Analytical methods for the determination of platinum in biological and environmental materials. *Analyst*:122: R67- R74
- Barbante, C., Veyseyre, A., Ferrari, C., Van de Velde, K., Morel, C., Capodaglio, G., Cescon, P., Scarponi, G. und Boutron, C. (2001) Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium. *Environmental Science & Technology*:35: 835- 839
- Barbosa, A. E. und Hvitved-Jacobsen, T. (1999) Highway runoff and potential for removal of heavy metals in an infiltration pond in Portugal. *Science of the Total Environment*:235: 151- 159
- Barefoot, R. R. (1997) Determination of platinum at trace levels in environmental and biological materials. *Environmental Science & Technology*:31: 309- 314
- Begerow, J. und Dunemann, L. (1999) Anwendung der Sektorfeld-ICP-MS zur Bestimmung der Hintergrundbelastung der Bevölkerung mit Platinmetallen. In: Emission von Platinmetallen: Analytik, Umwelt und Gesundheitsrelevanz. Zereini, F. und Alt, F. 3- 11 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Begerow, J. und Dunemann, L. (2000) Internal platinum and palladium exposure of the general population with emphasis on the exposure from automobile exhaust and dental restorative alloys. In: Anthropogenic platinum-group element emission: Their impact on man and environment. Zereini, F. und Alt, F. 227- 236 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Blok, J. (2005) Environmental exposure of road borders to zinc. *Science of the Total Environment*:348: 173- 190
- Bocca, B., Petrucci, F., Alimonti, A. und Caroli, S. (2003) Traffic-related platinum and rhodium concentrations in the atmosphere of Rome. *Journal of Environmental Monitoring*:5: 563- 568

- Braeckman, B., Raes, H. und VanHoye, D. (1997) Heavy-metal toxicity in an insect cell line. Effects of cadmium chloride, mercuric chloride and methylmercuric chloride on cell viability and proliferation in *Aedes albopictus* cells. *Cell Biology and Toxicology*:13: 389- 397
- Broadley, M. R., White, P. J., Hammond, J. P., Zelko, I. und Lux, A. (2007) Zinc in plants. *New Phytologist*:173: 677- 702
- Brulle, F., Mitta, G., Cocquerelle, C., Vieau, D., Lemiere, S., Lepretre, A. und van den Bulcke, F. (2006) Cloning and real-time PCR testing of 14 potential biomarkers in *Eisenia fetida* following cadmium exposure. *Environmental Science & Technology*:40: 2844- 2850
- Bunger, J., Stork, J., and Stalder, K. (1996) Cyto and genotoxic effects of coordination complexes of platinum, palladium and rhodium in vitro. *International Archives of Occupational and Environmental Health*:69: 33- 38
- Bunluesin, S., Pokethitiyook, P., Lanza, G. R., Tyson, J. F., Kruatrachue, M., Xing, B. S. und Upatham, S. (2007) Influences of cadmium and zinc interaction and humic acid on metal accumulation in *Ceratophyllum demersum*. *Water Air and Soil Pollution*:180: 225- 235
- Burgos, M. G., Winters, C., Sturzenbaum, S. R., Randerson, P. F., Kille, P. und Morgan, A. J. (2005) Cu and Cd effects on the earthworm *Lumbricus rubellus* in the laboratory: Multivariate statistical analysis of relationships between exposure, biomarkers, and ecologically relevant parameters. *Environmental Science & Technology*:39: 1757- 1763
- Callahan, M. A. und Hendrix, P. F. (1997) Relative abundance and seasonal activity of earthworms (Lumbricidae and Megascolecidae) as determined by hand-sorting and formalin extraction in forest soils on the southern Appalachian Piedmont. *Soil Biology & Biochemistry*: 29: 317- 321
- Chang, H. B., Lin, C. W. und Huang, H. J. (2005) Zinc-induced cell death in rice (*Oryza sativa* L.) roots. *Plant Growth Regulation*:46: 261- 266
- Chen, C. Y., Wang, Y. F., Huang, W. R. und Huang, Y. T. (2003) Nickel induces oxidative stress and genotoxicity in human lymphocytes. *Toxicology and Applied Pharmacology*:189: 153- 159
- Christensen, O. M. und Mather, J. G. (2004) Pesticide-induced surface migration by lumbricid earthworms in grassland: life-stage and species differences. *Ecotoxicology and Environmental Safety*:57: 89- 99
- Clark, J. R. (1986) Electrothermal Atomization Atomic-Absorption Conditions and Matrix Modifications for Determining Antimony, Arsenic, Bismuth, Cadmium, Gallium, Gold, Indium, Lead, Molybdenum, Palladium, Platinum, Selenium, Silver, Tellurium, Thallium and Tin Following Back-Extraction of Organic Aminohalide Extracts. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*:1: 301- 308
- Claus, T, Zereini, F. und Urban, H. (1999) Verteilung und Konzentration von Platin, Palladium und Rhodium in Umweltmaterialien entlang der Bundesautobahn A 5 (Akm 459 - Akm 524). In: Emissionen von Platinmetallen: Analytik, Umwelt und Gesundheitsrelevanz. Zereini, F. und Alt, F. 147- 159 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Cobelo-Garcia, A., Turner, A., Millward, G. E. und Couceiro, F. (2007) Behaviour of palladium(II), platinum(IV), and rhodium(III) in artificial and natural waters: Influence of reactor surface and geochemistry on metal recovery. *Analytica Chimica Acta*:585: 202- 210

- Comhaire, S., Blust, R., VanGinneken, L. und Vanderborght, O. L. J. (1994) Cobalt Uptake Across the Gills of the Common Carp, *Cyprinus-Carpio*, as a Function of Calcium-Concentration in the Water of Acclimation and Exposure. *Comparative Biochemistry and Physiology C-Pharmacology Toxicology & Endocrinology*:109: 63- 76
- Cubelic, M., Pecoroni, R., Schäfer, J., Eckhardt, J. D., Berner, Z. und Stüben, D. (1997) Verteilung verkehrsbedingter Edelmetallemissionen in Böden. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* 249- 258
- Dahlheimer, S. R., Neal, C. R. und Fein, J. B. (2007) Potential mobilization of platinum-group elements by siderophores in surface environments. *Environmental Science & Technology*:41: 870- 875
- Deckert, J. (2005) Cadmium toxicity in plants: Is there any analogy to its carcinogenic effect in mammalian cells? *Biometals*:18: 475- 481
- Deutsches Institut für Normungen e.V. (1994) DIN 32645 Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen, Begriffe, Verfahren, Auswertung.
- Deutsches Institut für Normungen e.V. (2001) EN 13346. Charakterisierung von Schlämmen. Bestimmen von Spurenelementen und Phosphor. Extraktionsverfahren mit Königswasser.
- Diehl, D. B. und Gagnon, Z. E. (2007) Interactions between essential nutrients with platinum group metals in submerged aquatic and emergent plants. *Water Air and Soil Pollution*:184: 255- 267
- Djingova, R. und Ivanova, J. (2002) Determination of rare earth elements in soils and sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after cation-exchange separation. *Talanta*:57: 821- 829
- Djingova, R., Kovacheva, P., Wagner, G. und Markert, B. (2003) Distribution of platinum group elements and other traffic related elements among different plants along some highways in Germany. *Science of the Total Environment*:308: 235- 246
- Dongarra, G., Varrica, D. und Sabatino, G. (2003) Occurrence of platinum, palladium and gold in pine needles of *Pinus pinea* L. from the city of Palermo (Italy). *Applied Geochemistry*:18: 109- 116
- Eckhardt, D. und Schäfer, J. (1997) PGE-Emissionen aus Kfz-Abgaskatalysatoren. In: *Geochemie und Umwelt*. Matschulat, J., Tobschall, H. J. und Voigt, H. J. 181- 188 Springer Verlag, Heidelberg
- Ek, K. H., Morrison, G. M. und Rauch, S. (2004 a) Environmental routes for platinum group elements to biological materials - a review. *Science of the Total Environment*:334-35: 21- 38
- Ek, K. H., Rauch, S., Morrison, G. M. und Lindberg, P. (2004 b) Platinum group elements in raptor eggs, faeces, blood, liver and kidney. *Science of the Total Environment*:334-35: 149- 159
- Ek, K. H., Morrison, G. M., Lindberg, P. und Rauch, S. (2004 c) Comparative tissue distribution of metals in birds in Sweden using ICP-MS and laser ablation ICP-MS. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*:47: 259- 269
- Ely, J. C., Neal, C. R., Kulpa, C. F., Schneegurt, M. A., Seidler, J. A. und Jain, J. C. (2001) Implications of platinum-group element accumulation along US roads from catalytic-converter attrition. *Environmental Science & Technology*:35: 3816- 3822
- Ercal N., Gurer-Ohan H. und Bagchi, D. (2001) Toxic metals and oxidative stress part I: mechanisms involved in metal-induced oxidative damage. *Current Topics in Medical Chemistry*:1: 529- 539
- Ermolli, M., Menne, C., Pozzi, G., Serra, M. A. und Clerici, L. A. (2001) Nickel, cobalt and chromium-induced cytotoxicity and intracellular accumulation in human haca keratinocytes. *Toxicology*:159: 23- 31

- Eschnauer, H. R. (1999) Schadstoff-Verminderung in Kfz-Abgasen durch Regelung des Kraftstoff-Gemisches mit der Lambda-Abgas-Sonde. In: Emissionen von Platinmetallen: Analytik, Umwelt und Gesundheitsrelevanz. Zereini, F. und Alt, F. 107- 116 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Fang, J., Jiang, Y., Yan, X. P. und Ni, Z. M. (2005) Selective quantification of trace palladium in road dusts and roadside soils by displacement solid-phase extraction Online coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Environmental Science & Technology*:39: 288- 292
- Farago, M. E., Kavanagh, P., Blanks, R., Kelly, J., Kazantzis, G., Thornton, I., Simpson, P. R., Cook, J. M., Delves, H. T. und Hall, G. E. M. (1998) Platinum concentrations in urban road dust and soil, and in blood and urine in the United Kingdom. *Analyst*:123: 451- 454
- Fent, K. (2003) Ökotoxikologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- Fliegel, D., Berner, Z., Eckhardt, D. und Stüben, D. (2004) New data on the mobility of Pt emitted from catalytic converters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*:379: 131- 136
- Frank, S. (2005) Einfluss von Palladium auf die Metallothioneininduktion bei *Dreissena polymorpha*. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe
- Frank, S. N.; Singer, C.; Sures, B. (2008) Metallothioneine (MT) response after chronic palladium exposure in the zebra mussel, *Dreissena polymorpha*. *Environmental Research* 108: 309-314
- Gagnon, Z. E., Newkirk, C. und Hicks, S. (2006) Impact of platinum group metals on the environment: A toxicological, genotoxic and analytical chemistry study. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*: 41: 397- 414
- Garcia, R. und Millan, E. (1994) Heavy-Metal Contents from Road Soils in Guipuzcoa (Spain). *Science of the Total Environment*:147: 157- 161
- Gebel, T. (2000) Toxicology of platinum, palladium and rhodium and their compounds. In: Anthropogenic Platinum-group-element-emissions and their impact on man and environment. Alt, F. und Zereini, F. 245- 255 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Gerhardsson, L. (2004) Lead. 2. Auflage: In: Elements and their compounds in the environment. Merian, E., Anke, M., Ihnat, M. und Stoeppler, M. 879- 900 Wiley-VCH, Weinheim
- Gish, C. D. und Christen, R.E. (1973) Cadmium, Nickel, Lead, and Zinc in Earthworms from Roadside Soil. *Environmental Science & Technology*:7: 1060- 1062
- Golwer, A. und Zereini, F. (1998 a) Einflüsse des Straßenverkehrs auf rezente Sedimente-Langzeituntersuchungen an einem Versickerbecken bei Frankfurt am Main. In: Geologisches Jahrbuch Hessen. 47- 70
- Golwer, A. und Zereini, F. (1998 b) Anreicherung anorganischer Stoffe in Sedimenten eines Versickerbeckens der Bundesautobahn A3 bei Frankfurt am Main. *Straße und Autobahn*:4: 189- 199
- Gomez, B., Gomez, M., Sanchez, J. L., Fernandez, R. und Palacios, M. A. (2001) Platinum and rhodium distribution in airborne particulate matter and road dust. *Science of the Total Environment*:269: 131- 144
- Gomez, D. R., Gine, M. F., Bellato, A. C. S. und Smichowski, P. (2005) Antimony: a traffic-related element in the atmosphere of Buenos Aires, Argentina. *Journal of Environmental Monitoring*:7: 1162- 1168
- Gomez, M. B., Gomez, M. M. und Palacios, M. A. (2000) Control of interferences in the determination of Pt, Pd and Rh in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*:404: 285- 294

- Greenwood, N. N. und Earnshaw, A. (1988) Chemie der Elemente. 1. Auflage: Wiley-VCH, Weinheim
- Gunkel, G. (1994) Bioindikation in aquatischen Ökosystemen. Fischer Verlag, Jena, Stuttgart
- Halliwell, B. und Gutteridge, J. M. C. (1999) Free Radicals in Biology and Medicine. 3. Auflage: Oxford University Press, Oxford
- Harris, K. G. und Shi, X. (2003) Signaling by carcinogenic metals and metal-induced reactive oxygen species. Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis:533: 183- 200
- Haus, N., Zimmermann, S., Wiegand, J. und Sures, B. (2007 a) Occurrence of platinum and additional traffic related heavy metals in sediments and biota. Chemosphere:66: 619- 629
- Haus, N., Singer, C. und Sures, B. (2007 b) Determination of platinum in biological samples by adsorptive cathodic stripping voltammetry. In: Utilizing of bio-electrochemical and mathematical methods in biological research. Vojtech, A. und Kizek, R. 75- 85 Research Signpost, Brno
- Haus, N. (2009) Verkehrsbürtiges Platin in Gewässern: Akkumulation und toxikologisches Potential von Platin für die Körbchenmuschel (*Corbicula sp.*) und den Döbel (*Squalius cephalus*). Dissertation, Universität Duisburg-Essen
- Hädrich, J. (1994) Die Ableitung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze nach dem Eichkurvenverfahren. In: Lebensmittel- und Umweltanalytik anorganischer Spurenbestandteile. Matter, L. 149- 166 VCH, Weinheim
- Hees T, Wenclawiak B, Lustig S, Schramel P, Schwarzer M, Schuster M, Verstraete D, Dams R, Helmers E (1998) Distribution of platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in environmental and clinical matrices: Composition, analytical techniques and scientific outlook. Status report. Environmental Science and Pollution Research 5:105-111
- Helmers, E., Wilk, G. und Wippler, K. (1995) Lead in the Urban-Environment - Studying the Strong Decline in Germany. Chemosphere:30: 89- 101
- Helmers, E. und Mergel, N. (1997) Platin in belasteten Gräsern: Anstieg der Emissionen aus PKW- Abgaskatalysatoren. Erster Trend aus Umweltmessungen (1992-1995). Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie 147- 148
- Henze, G. (2003) Einführung in die Polarographie und Voltammetrie. 1- 61 Methrom AG,
- Herber, R. F. M. (2004) Cadmium. 2. Auflage: In: Elements and their compounds in the environment. Merian, E., Anke, M., Ihnat, M. und Stoeppler, M. 689- 708 Wiley-VCH, Weinheim
- High, K. A., Barthet, V. J., McLaren, J. W. und Blais, J. S. (1997) Characterization of metallothionein-like proteins from zebra mussels (*Dreissena polymorpha*). Environmental Toxicology and Chemistry:16: 1111- 1118
- Hobbelen, P. H. F., Koolhaas, J. E. und van Gestel, C. A. M. (2006 a) Effects of heavy metals on the litter consumption by the earthworm *Lumbricus rubellus* in field soils. Pedobiologia:50: 51- 60
- Hobbelen, P. H. F., Koolhaas, J. E. und van Gestel, C. A. M. (2006 b) Bioaccumulation of heavy metals in the earthworms *Lumbricus rubellus* and *Aporrectodea caliginosa* in relation to total and available metal concentrations in field soils. Environmental Pollution:144: 639- 646
- Hogstrand, C., Verbost, P. M., Bonga, S. E. W. und Wood, C. M. (1996) Mechanisms of zinc uptake in gills of freshwater rainbow trout: Interplay with calcium transport. American Journal of Physiology-Regulatory Integrative and Comparative Physiology:39: R1141- R1147
- Holleman, A. F. und Wiberg, E. (1995) Lehrbuch der anorganischen Chemie. de Gruyter, Berlin, New York

- Hong, T. K., Czae, M. Z., Lee, C., Kwon, Y. S. und Hong, M. J. (1994) Determination of Ultratraces of Rhodium by Adsorptive Stripping Voltammetry of Formaldehyde Complex. *Bulletin of the Korean Chemical Society*:15: 1035- 1037
- Hooda, P. S., Miller, A. und Edwards, A. C. (2008) The plant availability of auto-cast platinum group elements. *Environmental Geochemistry and Health*:30: 135- 139
- Hoppstock, K., Alt, F., Cammann, K. und Weber, G. (1989) Determination of Platinum in Biotic and Environmental Materials .2. A Sensitive Voltammetric Method. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*:335: 813- 816
- Hoppstock, K. und Alt, F. (2000) Voltammetric determination of ultra trace platinum and rhodium in biological and environmental samples. In: *Anthropogenic platinum-group element emissions: Their impact on man and environment*. Zereini, F. und Alt, F. 145- 152 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Hoppstock, K. und Sures, B. (2004) *Platinum-Group Metals*. 2. Auflage: In: *Elements and their compounds in the environment*. Merian, E., Anke, M., Ihnat, M. und Stoeppeler, M. 1047- 1086 Wiley-VCH, Weinheim
- Hornburg, V. und Luer, B. (1999) Vergleich zwischen Total- und königswasserextrahierbaren Elementgehalten in natürlichen Böden und Sedimenten. *Journal of Plant Nutrition and Soil Sciences*:162: 131- 137
- Hussain, S. M., Hess, K. L., Gearhart, J. M., Geiss, K. T. und Schlager, J. J. (2005) In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells. *Toxicology in Vitro*:19: 975- 983
- Jackwerth, E. (1982) Zur Eliminierung systematischer Fehler: Möglichkeiten und Probleme des Standardadditionsverfahrens. *Chemie für Labor und Betrieb* 29- 34
- Jarvis, K. E., Parry, S. J. und Piper, J. M. (2001) Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium and palladium and selected vehicle derived trace elements in the environment. *Environmental Science & Technology*:35: 1031- 1036
- Jolie, D. (2007) *Platinum 2007*. 1- 54 Johnson Matthey,
- Kamitani, T. und Kaneko, N. (2007) Species-specific heavy metal accumulation patterns of earthworms on a floodplain in Japan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*:66: 82- 91
- Karar, K., Gupta, A. K., Kumar, A. und Biswas, A. K. (2006) Characterization and identification of the sources of chromium, zinc, lead, cadmium, nickel, manganese and iron in PM-10 particulates at the two sites of kolkata, india. *Environmental Monitoring and Assessment*:120: 347- 360
- Kashem, M. A. und Singh, B. R. (1999) Heavy metal contamination of soil and vegetation in the vicinity of industries in Bangladesh. *Water Air and Soil Pollution*:115: 347- 361
- Kashem, M. A., Singh, B. R. und Kawai, S. (2007) Mobility and distribution of cadmium, nickel and zinc in contaminated soil profiles from Bangladesh. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*: 77: 187- 198
- Kim, K. W., Myung, J. H., Ahn, J. S. und Chon, H. T. (1998) Heavy metal contamination in dusts and stream sediments in the Taejon area, Korea. *Journal of Geochemical Exploration*:64: 409- 419
- Klueppel, D., Jakubowski, N., Messerschmidt, J., Stuewer, D. und Klockow, D. (1998) Speciation of platinum metabolites in plants by size-exclusion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*:13: 255- 262
- Kolodziej, M., Baranowska, I. und Matyja, A. (2007) Determination of platinum in plant samples by voltammetric analysis. *Electroanalysis*:19: 1585- 1589

- Kos, V., Budic, B., Hudnik, V., Lobnik, F. und Zupan, M. (1996) Determination of heavy metal concentrations in plants exposed to different degrees of pollution using ICP-AES. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*:354: 648- 652
- König, H. P., Hertel, R. F., Koch, W. und Rosner, G. (1992) Determination of Platinum Emissions from A 3-Way Catalyst-Equipped Gasoline-Engine. *Atmospheric Environment Part A-General Topics*:26: 741- 745
- Krachler, M., Alimonti, A., Petrucci, F., Irgolic, K. J., Forastiere, F. und Caroli, S. (1998) Analytical problems in the determination of platinum-group metals in urine by quadrupole and magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*:363: 1- 10
- Kramarova, M., Massanyi, P., Slamecka, J., Tataruch, F., Jancova, A., Gasparik, J., Fabis, M., Kovacik, J., Toman, R., Galova, J. und Jurcik, R. (2005) Distribution of cadmium and lead in liver and kidney, of some wild animals in Slovakia. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*:40: 593- 600
- Kreyszig, E. (1991) *Statistische Methoden und ihre Anwendungen*. 7. Auflage: Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen
- Krumschnabel, G., Manzl, C., Berger, C. und Hofer, B. (2005) Oxidative stress, mitochondrial permeability transition, and cell death in Cu-exposed trout hepatocytes. *Toxicology and Applied Pharmacology*:209: 62- 73
- Kümmerer, K., Helmers, E., Hubner, P., Mascart, G., Milandri, M., Reinthaler, F. und Zwakenberg, M. (1999) European hospitals as a source for platinum in the environment in comparison with other sources. *Science of the Total Environment*:225: 155- 165
- Kümmerer, K. (1999) Relevanz von Platinemissionen durch Krankenhäuser. In: *Emissionen von Platinmetallen: Analytik, Umwelt und Gesundheitsrelevanz*. Zereini, F. and Alt, F. 191- 203 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Lauinger, N. (2005) Aufnahme und Wirkung der Partikelgebundenen Schwermetalle Platin, Palladium und Rhodium in der Körbchenmuschel (*Corbicula* sp.). Diplomarbeit, Universität Karlsruhe
- Leon, C., Emons, H., Ostapczuk, P. und Hoppstock, K. (1997) Simultaneous ultratrace determination of platinum and rhodium by cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*:356: 99- 104
- Lesniewska, B. A., Messerschmidt, J., Jakubowski, N. und Hulanicki, A. (2004 a) Bioaccumulation of platinum group elements and characterization of their species in *Lolium multiflorum* by size-exclusion chromatography coupled with ICP-MS. *Science of the Total Environment*:322: 95- 108
- Lesniewska, B. A., Godewska-Zylkiewicz, B., Bocca, B., Caimi, S., Caroli, S. und Hulanicki, A. (2004 b) Platinum, palladium and rhodium content in road dust, tunnel dust and common grass in Bialystok area (Poland): a pilot study. *Science of the Total Environment*: 321: 93- 104
- Lide, D. R. (1998) *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, New York
- Limbach, L. K., Wick, P., Manser, P., Grass, R. N., Bruinink, A. und Stark, W. J. (2007) Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: Influence of chemical composition and catalytic activity on oxidative stress. *Environmental Science & Technology*:41: 4158- 4163
- Limbeck, A., Puls, C. und Handler, M. (2007) Platinum and palladium emissions from on-road vehicles in the Kaisermühlen Tunnel (Vienna, Austria). *Environmental Science & Technology*:41: 4938- 4945
- Locatelli, C. (2007) Voltammetric peak area as instrumental datum. A possibility to improve the determination at ultratrace level concentration of platinum group metals (PGMs) and lead. Application to particulate matter. *Electroanalysis*:19: 445- 452



- Lopez, J. M., Callen, M. S., Murillo, R., Garcia, T., Navarro, M. V., de la Cruz, M. T. und Mastral, A. M. (2005) Levels of selected metals in ambient air PM 10 in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environmental Research*:99: 58- 67
- Lough, G. C., Schauer, J. J., Park, J. S., Shafer, M. M., Deminter, J. T. und Weinstein, J. P. (2005) Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environmental Science & Technology* :39: 826- 836
- Lu, H. T., Shi, X. L., Costa, M. und Huang, C. S. (2005) Carcinogenic effect of nickel compounds. *Molecular and Cellular Biochemistry*:279: 45- 67
- Lukkari, T., Taavitsainen, M., Vaisanen, A. und Haimi, J. (2004) Effects of heavy metals on earthworms along contamination gradients in organic rich soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*:59: 340- 348
- Lustig, S., Zang, S. L., Beck, W. und Schramel, P. (1997) Influence of micro-organisms on the dissolution of metallic platinum emitted by automobile catalytic converters. *Environmental Science and Pollution Research*:4: 141- 145
- Lustig, S., Zang, S. L., Beck, W. und Schramel, P. (1998) Dissolution of metallic platinum as water soluble species by naturally occurring complexing agents. *Mikrochimica Acta*:129: 189- 194
- Manalis, N., Grivas, G., Protonotarios, V., Moutsatsou, A., Samara, C. und Chaloulakou, A. (2005) Toxic metal content of particulate matter (PM10), within the Greater Area of Athens. *Chemosphere*:60: 557- 566
- Matz, C. J. und Krone, P. H. (2007) Cell death, stress-responsive transgene activation, and deficits in the olfactory system of larval zebrafish following cadmium exposure. *Environmental Science & Technology*:41: 5143- 5148
- Merget, R. und Rosner, G. (2001) Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters. *Science of the Total Environment*:270: 165- 173
- Messerschmidt, J., Alt, F., Tolg, G., Angerer, J. und Schaller, K. H. (1992) Adsorptive Voltammetric Procedure for the Determination of Platinum Base-Line Levels in Human-Body Fluids. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*:343: 391- 394
- Messerschmidt, J., von Bohlen, A., Alt, F. und Klockenkamper, R. (2000) Separation and enrichment of palladium and gold in biological and environmental samples, adapted to the determination by total reflection X-ray fluorescence. *Analyst*:125: 397- 399
- Moldovan, M., Gomez, M. M. und Palacios, M. A. (1999) Determination of platinum, rhodium and palladium in car exhaust fumes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*:14: 1163- 1169
- Moldovan, M., Rauch, S., Gomez, M., Palacios, M. A. und Morrison, G. M. (2001) Bioaccumulation of palladium, platinum and rhodium from urban particulates and sediments by the freshwater isopod *Asellus aquaticus*. *Water Research*:35: 4175- 4183
- Moldovan, M. (2007) Origin and fate of platinum group elements in the environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* :388: 537- 540
- Momcilovic, B. (2004) Copper. 2. Auflage: In: *Elements and their compounds in the environment*. Merian, E., Anke, M., Ihnat, M. und Stoeppler, M. 731- 750 Wiley-VCH, Weinheim
- Morcelli, C. P. R., Figueiredo, A. M. G., Sarkis, J. E. S., Enzweiler, J., Kakazu, M. und Sigolo, J. B. (2005) PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from Sao Paulo, Brazil. *Science of the Total Environment*:345: 81- 91

- Morton, O., Puchelt, H., Hernandez, E. und Lounejeva, E. (2001) Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration*:72: 223- 227
- Mosbaek, H., Holm, P. E. und Tjell, J. C. (2003) Automated on-line solvent extraction and AAS-graphite furnace determination of trace metals in difficult matrices. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*:18: 1489- 1492
- Nampoothiri, L. P., Agarwal, A. und Gupta, S. (2007) Effect of co-exposure to lead and cadmium on antioxidant status in rat ovarian granulosa cells. *Archives of Toxicology*:81: 145- 150
- Navarro, M., Pena, N. P., Colmenares, I., Gonzalez, T., Arsenak, M. und Taylor, P. (2006) Synthesis and characterization of new palladium-clotrimazole and palladium-chloroquine complexes showing cytotoxicity for tumor cell lines in vitro. *Journal of Inorganic Biochemistry*:100: 152- 157
- Ngu, T. T., Sturzenbaum, S. R. und Stillman, M. J. (2006) Cadmium binding studies to the earthworm *Lumbricus rubellus* metallothionein by electrospray mass spectrometry and circular dichroism spectroscopy. *Biochemical and Biophysical Research Communications*:351: 229- 233
- Niemela, M., Kola, H., Peramaki, P., Piispanen, J. und Poikolainen, J. (2005) Comparison of microwave-assisted digestion methods and selection of internal standards for the determination of Rh, Pd and Pt in dust samples by ICP-MS. *Microchimica Acta*:150: 211- 217
- Nygren, O., Vaughan, G. T., Florence, T. M., Morrison, G. M. P., Warner, I. M. und Dale, L. S. (1990) Determination of Platinum in Blood by Adsorptive Voltammetry. *Analytical Chemistry*:62: 1637- 1640
- Ogunsola, O. J., Oluwole, A. F., Asubiojo, O. I., Olaniyi, H. B., Akeredolu, F. A., Akanle, O. A., Spyrou, N. M., Ward, N. I. und Ruck, W. (1994) Traffic Pollution - Preliminary Elemental Characterization of Roadside Dust in Lagos, Nigeria. *Science of the Total Environment*:147: 175- 184
- Ojeda, C. B. und Rojas, F. S. (2007) Determination of rhodium: Since the origins until today ICP-OES and ICP-MS. *Talanta*:71: 1- 12
- Ostapczuk, P. (1994) Elektrochemische Spurenanalytik. In: *Lebensmittel- und Umweltanalytik anorganischer Spurenbestandteile*. Matter, L. 45- 76 VCH, Weinheim
- Palacios, M., Gomez, M. M., Moldovan, M., Morrison, G., Rauch, S., McLeod, C., Ma, R., Laserna, J., Lucena, P., Caroli, S., Alimonti, A., Petrucci, F., Bocca, B., Schramel, P., Lustig, S., Zischka, M., Wass, U., Stenbom, B., Luna, M., Saenz, J. C. und Santamaria, J. (2000 a) Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces. *Science of the Total Environment*:257: 1- 15
- Palacios, M., Moldovan, M. und Gomez, B. (2000 b) The automobile catalyst as an important source of PGE in the environment. In: *Anthropogenic platinum-group-element emission*. Zereini, F. und Alt, F. 3- 14 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Palacios, M. A., Moldovan, M. und Gomez, M. (2000) The automobile catalyst as an important source of PGE in the environment. In: *Anthropogenic platinum-group-element emission: Their impact on man and environment*. Zereini, F. und Alt, F. 3- 14 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Parent, M., Vanhoe, H., Moens, L. und Dams, R. (1996) Evaluation of a flow injection system combined with an inductively coupled plasma mass spectrometer with thermospray nebulization for the determination of trace levels of platinum. *Analytica Chimica Acta*:320: 1- 10
- Peganova, S. und Eder, K. (2004) Zinc. 2. Auflage: In: *Elements and their compounds in the environment*. Merian, E., Anke, M., Ihnat, M. und Stoepler, M. 1203- 1239 Wiley-VCH, Weinheim

- Rauch, S. und Morrison, G. M. (1999) Platinum uptake by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* in urban rivers. *Science of the Total Environment*:235: 261- 268
- Rauch, S., Lu, M. und Morrison, G. M. (2001) Heterogeneity of platinum group metals in airborne particles. *Environmental Science & Technology*:35: 595- 599
- Rauch, S., Paulsson, M., Wilewska, M., Blanck, H. und Morrison, G. M. (2004 a) Short-term toxicity and binding of platinum to freshwater periphyton communities. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*:47: 290- 296
- Rauch, S., Hemond, H. F. und Peucker-Ehrenbrink, B. (2004 b) Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake. *Environmental Science & Technology*:38: 396- 402
- Rauch, S., Hemond, H. F., Barbante, C., Owari, M., Morrison, G. M., Peucker-Ehrenbrink, B. und Wass, U. (2005 a) Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the deposition of platinum, palladium, and rhodium in the Northern Hemisphere. *Environmental Science & Technology*:39: 8156- 8162
- Rauch, S., Hemond, H. F., Peucker-Ehrenbrink, B., Ek, K. H. und Morrison, G. M. (2005 b) Platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in urban airborne particles from Boston, Massachusetts. *Environmental Science & Technology*:39: 9464- 9470
- Rauch, S., Peucker-Ehrenbrink, B., Molina, L. T., Molina, M. J., Ramos, R. und Hemond, H. F. (2006) Platinum group elements in airborne particles in Mexico City. *Environmental Science & Technology*:40: 7554- 7560
- Ravindra, K., Bencs, L. und Van Grieken, R. (2004) Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of the Total Environment*:318: 1- 43
- Rice, K. C., Conko, K. M. und Hornberger, G. M. (2002) Anthropogenic sources of arsenic and copper to sediments in a suburban lake, northern Virginia. *Environmental Science & Technology*:36: 4962- 4967
- Rice, K. C., Conko, K. M. und Hornberger, G. M. (2003) Response to comment on "Anthropogenic sources of arsenic and copper to sediments in a suburban lake, Northern Virginia". *Environmental Science & Technology*:37: 2626- 2626
- Riga-Karandinos, A. N., Saitanis, C. J. und Arapis, G. (2006) First study of anthropogenic platinum group elements in roadside top-soils in Athens, Greece. *Water Air and Soil Pollution*: 172: 3- 20
- Rish, M. A. (2004) Antimony. 2. Auflage: In: *Elements and their compounds in the environment*. Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., and Stoeppler, M. 659- 670 Wiley-VCH, Weinheim
- Rogival, D., Van Campenhout, K., Infante, H. G., Hearn, R., Scheirs, J., and Blust, R. (2007 a) Induction and metal speciation of metallothionein in wood mice (*Apodemus sylvaticus*) along a metal pollution gradient. *Environmental Toxicology and Chemistry*:26: 506- 514
- Rogival, D., Scheirs, J. und Blust, R. (2007 b) Transfer and accumulation of metals in a soil-diet-wood mouse food chain along a metal pollution gradient. *Environmental Pollution*:145: 516- 528
- Sachs, L. (1992) *Angewandte Statistik*. 7. Auflage: Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Samara, C. und Voutsas, D. (2005) Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Chemosphere*:59: 1197- 1206
- Schäfer, J., Hannker, D., Eckhardt, J. D. und Stüben, D. (1998) Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants. *Science of the Total Environment*:215: 59- 67

- Schäfer, J., Eckhardt, J. D., Berner, Z. A. und Stüben, D. (1999) Time-dependent increase of traffic-emitted platinum-group elements (PGE) in different environmental compartments. *Environmental Science & Technology*:33: 3166- 3170
- Schierl, R. (2000) Urinary biomonitoring of platinum in occupational medicine. In: *Anthropogenic Platinum-Group-Element Emissions and their impact on man and environment*. Alt, F. und Zereini, F. 237- 242 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Schins, R. P. F., Polat, D., Begerow, J., Turfeld, M., Becker, A. und Borm, P. J. A. (2004) Platinum levels in nasal lavage fluid as a biomarker for traffic-related exposure and inflammation in children. *Science of the Total Environment*:334-35: 447- 455
- Schipper, P. N. M. und Comans, R. N. J. Vergouwen L. (2007) Runoff and windblown vehicle spray from road surfaces, risks and measures for soil and water. *Water Science and Technology*:55: 87- 96
- Schmid, M. (2003) Cytotoxizität der Platingruppenelemente Platin, Palladium und Rhodium. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH)
- Schmid, M., Zimmermann, S., Krug, H. F. und Sures, B. (2007) Influence of platinum, palladium and rhodium as compared with cadmium, nickel and chromium on cell viability and oxidative stress in human bronchial epithelial cells. *Environment International*:33: 385- 390
- Schuster, M., Schwarzer, M. und Risse, G. (1999) Bestimmung von Palladium in biologischen Proben. In: *Emissionen von Platinmetallen: Analytik, Umwelt und Gesundheitsrelevanz*. Zereini, F. und Alt, F. 67- 75 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Schwarzenberger, T. und Klingel, H. (1995) Range Utilization and Activity of Radio-Collared Yellow-Necked Mice *Apodemus-flavicollis* Melchior, 1834. *Zeitschrift für Säugetierkunde-International Journal of Mammalian Biology*:60: 20- 32
- Shrivastav, A., Singh, N. K., Tripathi, P., George, T., Dimmock, J. R. und Sharma, R. K. (2006) Copper(II) and manganese(III) complexes of N'-[(2-hydroxy phenyl) carbonothioyl] pyridine-2-carbohydrazide: novel therapeutic agents for cancer. *Biochimie*:88: 1209- 1216
- Shu, B. C. und Zheng, R. Y. (1983) Simultaneous Determination of Ultramicro Amounts of Platinum and Rhodium by Polarographic Catalytic Wave and the Mechanism of Catalytic Wave Formation. *Acta Chimica Sinica*:41: 418- 424
- Shuman, L. M. (1985) Fractionation Method for Soil Microelements. *Soil Science*:140: 11- 22
- Shutes, R. E., Revitt, D. M., Scholes, L. N. L., Forshaw, M. und Winter, B. (2001) An experimental constructed wetland system for the treatment of highway runoff in the UK. *Water Science and Technology*:44: 571- 578
- Singer, C. (2003) Untersuchungen zur Induktion metallbindender Proteine und Hitzeschockproteine in Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) durch die Platingruppenelemente Platin, Palladium und Rhodium. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe
- Singer, C., Zimmermann, S., Sures, B. (2005) Induction of heat shock proteins (hsp70) in the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) following exposure to cadmium, lead, platinum, palladium and rhodium. *Aquatic Toxicology* 75; S. 65-75
- Sitte, P., Ziegler, H., Ehrendorfer, F. und Bresinsky, A. (1998) *Strasburger-Lehrbuch der Botanik*. 34. Auflage: Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena, Lübeck, Ulm
- Sobottka, S. B. und Berger, M. R. (1992) Assessment of Antineoplastic Agents by Mtt Assay - Partial Underestimation of Antiproliferative Properties. *Cancer Chemotherapy and Pharmacology*: 30: 385- 393

- Som, A. (2004) Aufnahme und Wirkung Partikel-gebundener Metalle in Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) mit besonderer Berücksichtigung der Platingruppenelemente. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe
- Steiner, M., Boller, M., Schulz, T. und Pronk, W. (2007) Modelling heavy metal fluxes from traffic into the environment. *Journal of Environmental Monitoring*:9: 847- 854
- Stichmann, W. and Kretschmar, E. (2005) Der große Kosmos Naturführer - Tiere und Pflanzen. Franck-Kosmos Verlag, Stuttgart
- Sures, B., Taraschewski, H., and Haug, C. (1995) Determination of Trace-Metals (Cd, Pb) in Fish by Electrothermal Atomic-Absorption Spectrometry After Microwave Digestion. *Analytica Chimica Acta*:311: 135- 139
- Sures, B. (1996) Untersuchungen zur Schwermetallakkumulation von Helminthen im Vergleich zu ihren aquatischen Wirten. Dissertation, Universität Karlsruhe
- Sures, B., Steiner, W., Rydlo, M. und Taraschewski, H. (1999) Concentrations of 17 elements in the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*), in different tissues of perch (*Perca fluviatilis*), and in perch intestinal parasites (*Acanthocephalus lucii*) from the subalpine lake Mondsee, Austria. *Environmental Toxicology and Chemistry*:18: 2574- 2579
- Sures, B., Zimmermann, S., Messerschmidt, J., von Bohlen, A. und Alt, F. (2001) First report on the uptake of automobile catalyst emitted palladium by European eels (*Anguilla anguilla*) following experimental exposure to road dust. *Environmental Pollution*:113: 341- 345
- Sures, B., Zimmermann, S., Messerschmidt, J. und von Bohlen, A. (2002) Relevance and analysis of traffic related platinum group metals (Pt, Pd, Rh) in the aquatic biosphere, with emphasis on palladium. *Ecotoxicology*:11: 385- 392
- Sures, B. und Reimann, N. (2003) Analysis of trace metals in the Antarctic host-parasite system *Notothenia coriiceps* and *Aspersentis megarhynchus* (Acanthocephala) caught at King George Island, South Shetland Islands. *Polar Biology*:26: 680- 686
- Sures, B., Thielen, F., Baska, F., Messerschmidt, J. und von Bohlen, A. (2005) The intestinal parasite *Pomphorhynchus laevis* as a sensitive accumulation indicator for the platinum group metals Pt, Pd, and Rh. *Environmental Research*:98: 83- 88
- Sures, B. und Zimmermann, S. (2007) Impact of humic substances on the aqueous solubility, uptake and bioaccumulation of platinum, palladium and rhodium in exposure studies with *Dreissena polymorpha*. *Environmental Pollution*:146: 444- 451
- Sutherland, R. A. und Tolosa, C. A. (2000) Multi-element analysis of road-deposited sediment in an urban drainage basin, Honolulu, Hawaii. *Environmental Pollution*:110: 483- 495
- Sutherland, R. A. (2007) Platinum-group element concentrations in BCR-723: A quantitative review of published analyses. *Analytica Chimica Acta*:582: 201- 207
- Takano, Y., Taguchi, T., Suzuki, I., Balis, J. U. und Yuri, K. (2002) Cytotoxicity of heavy metals on primary cultured alveolar type II cells. *Environmental Research*:89: 138- 145
- Terhivuo, J. (1982) Relative Efficiency of Hand-Sorting, Formalin Application and Combination of Both Methods in Extracting Lumbricidae from Finnish Soils. *Pedobiologia*:23: 175- 188
- Thielemann, U. (1986) The Octet-Method for Sampling Earthworm Populations. *Pedobiologia*:29: 296- 302
- Thielen, F., Zimmermann, S., Baska, F., Taraschewski, H. und Sures, B. (2004) The intestinal parasite *Pomphorhynchus laevis* (Acanthocephala) from barbel as a bioindicator for metal pollution in the Danube River near Budapest, Hungary. *Environmental Pollution*:129: 421- 429

- Thomas, R. (2001 a) A beginner's guide to ICP-MS - Part V: The ion focusing system. *Spectroscopy*:16: 38
- Thomas, R. (2001 b) A beginner's guide to ICP-MS - Part IV: The interface region. *Spectroscopy*:16: 26
- Thomas, R. (2001 c) A beginner's guide to ICP-MS - Part III: The plasma source. *Spectroscopy*:16: 26
- Tuit, C. B., Ravizza, G. E. und Bothner, M. H. (2000) Anthropogenic platinum and palladium in the sediments of Boston harbor. *Environmental Science & Technology*:34: 927- 932
- Turner, A., Crussell, M., Millward, G. E., Cobelo-Garcia, A. und Fisher, A. S. (2006) Adsorption kinetics of platinum group elements in river water. *Environmental Science & Technology*:40: 1524- 1531
- Turner, A. (2007) Particle-water interactions of platinum group elements under estuarine conditions. *Marine Chemistry* :103: 103- 111
- Upadhyay, A. R. und Tripathi, B. D. (2007) Principle and process of biofiltration of Cd, Cr, Co, Ni & Pb from tropical opencast coalmine effluent. *Water Air and Soil Pollution*:180: 213- 223
- van Vliet, P. C. J., Van der Zee, S. E. A. T. und Ma, W. C. (2005) Heavy metal concentrations in soil and earthworms in a floodplain grassland. *Environmental Pollution*:138: 505- 516
- Vandenberg, C. M. G. und Jacinto, G. S. (1988) The Determination of Platinum in Sea-Water by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry. *Analytica Chimica Acta*:211: 129- 139
- Veltman, K., Huijbregts, M. A. J., Hamers, T., Wijnhoven, S. und Hendriks, A. J. (2007 a) Cadmium accumulation in herbivorous and carnivorous small mammals: Meta-analysis of field data and validation of the bioaccumulation model optimal modeling for ecotoxicological applications. *Environmental Toxicology and Chemistry*:26: 1488- 1496
- Veltman, K., Huijbregts, M. A. J., Vijver, M. G., Peijnenburg, W. J. G. M., Hobbelen, P. H. F., Koolhaas, J. E., van Gestel, C. A. M., van Vliet, P. C. J. und Hendriks, A. J. (2007 b) Metal accumulation in the earthworm *Lumbricus rubellus*. Model predictions compared to field data. *Environmental Pollution*:146: 428- 436
- Veltz, I., Arsac, F., Bouillot, J., Collery, P., Habets, F., Lechenault, H. und Vernet, G. (1994) Ecotoxicological study of platinum using an experimental food chain. In: Metal ions in biology and medicine. Collery, P., Poirier, L. A., Littlefield, N. A. und Etienne, J. C. 241- 245 John Libbey Eurotext, Paris
- Veltz, I., Arsac, F., BiagiantiRisbourg, S., Habets, F., Lechenault, H. und Vernet, G. (1996) Effects of platinum (Pt4+) on *Lumbriculus variegatus* Muller (Annelida, Oligochaetae): Acute toxicity and bioaccumulation. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*:31: 63- 67
- Verbost, P. M., Flik, G., Lock, R. A. C. und Bonga, S. E. W. (1987) Cadmium Inhibition of Ca-2+ Uptake in Rainbow-Trout Gills. *American Journal of Physiology*:253: R216- R221
- Vijver, M. G., Vink, J. P. M., Miermans, C. J. H. und van Gestel, C. A. M. (2003) Oral sealing using glue: a new method to distinguish between intestinal and dermal uptake of metals in earthworms. *Soil Biology & Biochemistry*:35: 125- 132
- Vijver, M. G., Vink, J. P. M., Jager, T., Wolterbeek, H. T., van Straalen, N. M. und van Gestel, C. A. M. (2005 a) Biphasic elimination and uptake kinetics of Zn and Cd in the earthworm *Lumbricus rubellus* exposed to contaminated floodplain soil. *Soil Biology & Biochemistry*:37: 1843- 1851
- Vijver, M. G., Wolterbeek, H. T., Vink, J. P. M. und van Gestel, C. A. M. (2005 b) Surface adsorption of metals onto the earthworm *Lumbricus rubellus* and the isopod *Porcellio scaber* is negligible compared to absorption in the body. *Science of the Total Environment*:340: 271- 280
- Vijver, M. G., Vink, J. P. M., Miermans, C. J. H. und van Gestel, C. A. M. (2007) Metal accumulation in earthworms inhabiting floodplain soils. *Environmental Pollution*:148: 132- 140

- Vukicevic-Radic, O., Matic, R., Kataranovski, D. und Stamenkovic, S. (2006) Spatial organization and home range of *Apodemus flavicollis* and *A. agrarius* on Mt. Avala, Serbia. *Acta Zoologica Academiae Scientiarum Hungaricae*:52: 81- 96
- Ward, N. I. und Savage, J. M. (1994) Metal Dispersion and Transportational Activities Using Food Crops As Biomonitors. *Science of the Total Environment*:147: 309- 319
- Wedepohl, K. H. (1995) The Composition of the Continental-Crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*:59: 1217- 1232
- Wen, B., Hu, X. Y., Liu, Y., Wang, W. S., Feng, M. H. und Shan, X. Q. (2004) The role of earthworms (*Eisenia fetida*) in influencing bioavailability of heavy metals in soils. *Biology and Fertility of Soils*:40: 181- 187
- Whiteley, J. D. und Murray, F. (2003) Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia. *Science of the Total Environment*:317: 121- 135
- Whiteley, J. D. (2005 a) Seasonal variability of platinum, palladium and rhodium (PGE) levels in road dusts and roadside soils, perth, Western Australia. *Water Air and Soil Pollution*:160: 77- 93
- Whiteley, J. D. und Murray, F. (2005 b) Autocatalyst-derived platinum, palladium and rhodium (PGE) in infiltration basin and wetland sediments receiving urban runoff. *Science of the Total Environment* :341: 199- 209
- Wijnhoven, S., Leuven, R. S. E. W., van der Velde, G., Jungheim, G., Koelemij, E. I., de Vries, F. T., Eijsackers, H. J. P. und Smits, A. J. M. (2007) Heavy-metal concentrations in small mammals from a diffusely polluted floodplain: Importance of species- and location-specific characteristics. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*:52: 603- 613
- Wood, S. A., Vlassopoulos, D. und Mucci, A. (1990) Effects of Concentrated Matrices on the Determination of Trace Levels of Platinum and Gold in Aqueous Samples Using Solvent Extraction-Zeeman Effect Graphite-Furnace Atomic-Absorption Spectrometry and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*:229: 227- 238
- Würfels, M., Jackwerth, E. und Stoeppler, M. (1989 a) Residues from Biological-Materials After Pressure Decomposition with Nitric-Acid .1. Carbon Conversion During Sample Decomposition. *Analytica Chimica Acta*:226: 1- 16
- Würfels, M., Jackwerth, E. und Stoeppler, M. (1989 b) Residues from Biological-Materials After Pressure Decomposition with Nitric-Acid .2. Identification of the Reaction-Products. *Analytica Chimica Acta*:226: 17- 30
- Würfels, M., Jackwerth, E. und Stoeppler, M. (1989 c) Residues from Biological-Materials After Pressure Decomposition with Nitric-Acid .3. Influence of Reaction-Products on Inverse Voltammetric Element Determination. *Analytica Chimica Acta*:226: 31- 41
- Ye, J. P., Wang, S. W., Leonard, S. S., Sun, Y., Butterworth, L., Antonini, J., Ding, M., Rojanasakul, Y., Vallyathan, V., Castranova, V. und Shi, X. L. (1999) Role of reactive oxygen species and p53 in chromium(VI)-induced apoptosis. *Journal of Biological Chemistry*:274: 34974- 34980
- Zechmeister, H. G., Hagendorfer, H., Hohenwallner, D., Hanus-Ilmar, A. und Riss, A. (2006) Analyses of platinum group elements in mosses as indicators of road traffic emissions in Austria. *Atmospheric Environment*:40: 7720- 7732

- Zereini, F., Skerstupp, B., Alt, F., Helmers, E. und Urban, H. (1997 a) Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. *Science of the Total Environment*:206: 137- 146
- Zereini, F., Alt, F., Rankenburg, K., Beyer, J. M. und Artelt, S. (1997 b) Verteilung von Platingruppenelementen (PGE) in den Umweltkompartimenten Boden, Schlamm, Straßenstaub, Straßenkehrgut und Wasser. *Umweltwissenschaften und Schadstoffforschung- Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* 193- 200
- Zereini, F., Wiseman, C. und Puttmann, W. (2007) Changes in palladium, platinum, and rhodium concentrations, and their spatial distribution in soils along a major highway in Germany from 1994 to 2004. *Environmental Science & Technology*:41: 451- 456
- Zhang, B. L., Sun, W. Y. und Tang, W. X. (1997) Determination of the association constant of platinum(II) to metallothionein. *Journal of Inorganic Biochemistry*:65: 295- 298
- Zhao, Z. und Freiser, H. (1986) Differential Pulse Polarographic-Determination of Trace Levels of Platinum. *Analytical Chemistry*:58: 1498- 1501
- Zimmermann, S., Menzel, C. M., Berner, Z., Eckhardt, J. D., Stüben, D., Alt, F., Messerschmidt, J., Taraschewski, H. und Sures, B. (2001) Trace analysis of platinum in biological samples: a comparison between sector field ICP-MS and adsorptive cathodic stripping voltammetry following different digestion procedures. *Analytica Chimica Acta*: 439: 203- 209
- Zimmermann, S. (2002) Untersuchungen zur Analytik und biologischen Verfügbarkeit der Platingruppenelemente Platin, Palladium und Rhodium. Dissertation, Universität Karlsruhe
- Zimmermann, S. und Sures, B. (2004 a) Significance of platinum group metals emitted from automobile exhaust gas converters for the biosphere. *Environmental Science and Pollution Research*: 11: 194- 199
- Zimmermann, S., Baumann, U., Taraschewski, H. und Sures, B. (2004 b) Accumulation and distribution of platinum and rhodium in the European eel *Anguilla anguilla* following aqueous exposure to metal salts. *Environmental Pollution*:127: 195- 202
- Zimmermann, S., Thielen, F. und Sures, B. (2004 c) Parasites and automobile traffic: acanthocephalans accumulate platinum group metals (Pt, Pd, Rh) emitted from catalytic exhaust gas converters. *International Journal of Medical Microbiology*:293: 55- 55
- Zischka, M. und Wegschneider, W. (2000) Reliability of and measurement uncertainty for the determination of Au, Pd, Pt and Rh by ICP-MS in environmentally relevant samples. In: *Anthropogenic platinum-group element emissions: Their impact on man and environment*. Zereini, F. und Alt, F. 201- 214 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg



## 7 Anhang

### Anhang I: Analytik

Tabelle 7.1: Gehalte von Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Pt und Rh im Luftstaub in Luxemburg für die 24h-Bestaubung und die Dauerbestäubung

Luftstaub	Cd	Cu	Mo	Pb	Sb	Zn	Pt	Rh
	ng/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	pg/m <sup>3</sup>	pg/m <sup>3</sup>
Esch-sur-Alzette, Dauer	0,42	25,91	1,67	7,98	0,14	99,17	2,02	0,21
Beckerich, Dauer	0,15	4,70	0,36	1,62	0,15	24,55	0,58	0,11
Esch-sur-Alzette, 24h	0,16	27,32	1,39	0,14	0,00	266,20	2,71	0,03
Beckerich, 24h	0,35	22,16	1,50	0,97	0,30	269,96	2,93	0,03
Walferdange, 24h	0,23	83,74	2,68	0,00	0,00	295,21	4,06	0,03

Tabelle 7.2: Gehalte von Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Pt und Rh in Straßenstaub und Bodenproben verschiedener Probestandorte in Luxemburg

Probestellen Luxemburg	Cd		Cu		Mo		Pb		Sb		Zn		Pt		Rh	
	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	ng/g	Stabw	ng/g	Stabw
Esch-sur-Alzette 0-10cm	0,54	0,05	18,60	0,50	4,99	0,91	145,73	12,75	0,26	0,02	170,79	3,14	1,27	0,98	0,08	0,07
Esch-sur-Alzette 10-30cm	0,59	0,06	19,46	0,75	8,70	1,10	80,47	11,81	0,11	0,01	132,87	2,03	0,61	0,35	0,15	0,15
Esch-sur-Alzette Strassenstaub	2,96	2,50	75,08	58,55	5,04	3,44	631,16	110,20	3,19	2,26	618,99	148,55	119,14	57,63	3,92	3,03
Walferdange 0-10 cm	0,40	0,02	36,06	0,97	0,92	0,27	72,71	0,32	1,23	0,70	184,73	1,82	3,70	2,17	0,22	0,13
Walferdange 10-30 cm	0,19	0,02	18,76	1,59	0,71	0,19	76,38	7,17	0,71	0,38	123,78	9,43	1,05	0,70	0,03	0,00
Walferdange Strassenstaub	0,07	0,07	181,77	22,50	5,23	1,04	42,61	11,24	3,86	0,91	160,52	20,29	19,36	7,94	0,82	0,76
Beckerich 0-10cm	0,15	0,03	11,67	0,24	1,17	0,10	18,85	0,35	0,16	0,13	46,28	1,91	0,29	0,18	0,03	0,00
Beckerich 10-30cm	0,12	0,02	9,33	0,41	0,62	0,14	18,93	0,97	0,09	0,08	47,54	4,03	0,23	0,09	0,03	0,00
Beckerich Strassenstaub	0,08	0,02	54,30	23,61	2,37	0,49	21,21	2,90	1,46	0,16	101,48	12,85	3,20	2,27	0,31	0,18

Tabelle 7.3: Gehalte von Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Pt und Rh in Sediment- und Wasserproben eines Sickerbeckens an der Autobahn E44 in Luxemburg

Sickerbecken Wasserproben	Cd		Cu		Mo		Pb		Sb		Zn		Pt		Rh	
	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	ng/g	Stabw	ng/g	Stabw
Sickerbecken Luxemburg																
Zulauf	0,0003	0,0001	0,0504	0,0006	0,0092	0,0007	0,0046	0,0009	0,0089	0,0037	0,1657	0,0141				
Sickerbecken Luxemburg																
Ablauf	0,0001	0,0004	0,0144	0,0011	0,0014	0,0004	0,0011	0,0000	0,0016	0,0005	0,0553	0,0036				
Sedimentprobe 1 Lux																
Sickerbecken Zulauf	0,27	0,01	121,15	10,28	6,26	1,43	93,74	4,26	7,45	1,08	754,43	26,20	94,08	32,91	5,09	1,43
Sedimentprobe 2 Lux																
Sickerbecken Auslauf	0,34	0,07	146,77	13,83	10,66	1,04	58,13	0,19	17,74	0,54	500,62	40,94	43,72	26,99	3,62	1,98

Tabelle 7.4: Gehalte von Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Pt und Rh in Bodenproben aus verschiedenen Entfernungen und Tiefen von der Bundesautobahn 5

Autobahn A5	Cd		Cu		Mo		Pb		Sb		Zn		Pt		Rh	
Horizont	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	ng/g	Stabw	ng/g	Stabw
0,1m; Ah	1,35	0,26	149,86	5,11	3,63	0,25	279,89	15,45	9,36	0,43	520,78	33,88	31,14	5,58	3,23	1,68
0,1m; Bv	1,53	0,06	127,43	5,05	0,71	0,17	288,97	26,84	3,48	0,29	343,99	8,95	1,05	0,28	0,07	0,08
1m; Ah	1,48	0,15	86,85	9,73	3,50	1,28	300,36	22,85	4,62	0,44	332,79	22,81	5,85	1,06	0,71	0,21
1m; Bv	0,53	0,34	43,55	0,69	1,06	0,06	194,72	17,01	1,99	0,14	161,44	8,19	1,21	0,67	0,10	0,03
2,5m; Ah	1,20	0,48	75,76	1,11	1,77	0,44	571,40	32,09	4,61	0,50	283,85	13,74	2,70	0,45	0,48	0,17
2,5m; Bv	0,75	0,10	42,98	5,21	0,90	0,12	263,84	32,32	1,98	0,36	149,61	19,33	0,83	0,45	0,05	0,04
5m; Ah	0,35	0,40	27,61	1,08	1,14	0,38	123,53	6,27	1,58	0,13	109,54	9,08	1,01	0,47	0,33	0,18
5m; Bv	0,04		6,82	0,36	0,34	0,14	30,13	1,14	0,52	0,08	27,03	3,58	0,34	0,22	0,03	0,01
10m; Ah	0,07	0,21	20,92	1,51	0,37	0,08	97,27	6,85	1,08	0,09	82,89	7,32	1,06	0,50	0,06	0,04
10m; Bv	0,28	0,08	20,78	1,91	0,31	0,17	87,61	7,88	0,84	0,13	74,90	2,71	0,12	0,03	0,03	
50m; Ah	0,04		0,92		0,49	0,15	26,57	5,16	0,44	0,05	10,09	1,92	0,07	0,03	0,03	
50m; Bv	0,04		0,92		0,31	0,13	6,24	0,71	0,16	0,04	14,39	0,28	0,05		0,03	
100m; Ah	0,04		0,92		0,44	0,05	26,82	2,70	0,47	0,10	12,12	2,91	0,07	0,04	0,03	
100m; Bv	0,04		0,92		0,16	0,02	11,20	7,23	0,15	0,05	11,94	0,91	0,05		0,03	
Vgl; Ah	0,04		0,92		0,81	0,21	28,52	1,23	1,42	0,38	6,17		0,33	0,13	0,03	0,03
Vgl; Bv	0,04		0,92		0,20	0,03	7,94	0,46	0,79	0,08	6,17		0,10	0,04	0,03	

Tabelle 7.5: Gehalte von Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Pt und Rh in Proben von Spitzwegerich der Jahre 2005 und 2006 in verschiedenen Entfernungen von der Bundesautobahn 5

Autobahn A5 Wegerich	Cd		Cu		Mo		Pb		Sb		Zn		Pt		Rh	
	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	ng/g	Stabw	ng/g	Stabw
Wegerich 06 0,1m	0,19	0,02	22,73	0,64	2,19	0,24	1,08	0,30	1,45	0,63	153,37	8,52	0,63	0,13	0,08	0,06
Wegerich 06 1m	0,22	0,02	20,47	1,30	1,79	0,09	0,69	0,14	0,50	0,10	86,49	6,83	0,40	0,05	0,03	0,00
Wegerich 06 2,5m	0,12	0,02	11,54	0,72	1,11	0,09	0,76	0,13	0,47	0,08	54,50	1,43	1,69	1,02	0,59	0,63
Wegerich 06 5m	0,22	0,01	8,24	0,36	0,56	0,03	0,58	0,15	0,21	0,01	51,02	3,36	0,36	0,21	0,05	0,08
Wegerich 06 10m	0,11	0,02	10,63	1,70	0,65	0,17	0,15	0,04	0,04	0,07	50,64	7,75	0,98	0,93	0,12	0,09
Wegerich 06 50m	0,08	0,06	9,60	2,86	0,68	0,25	0,18	0,06	0,42	0,47	34,25	1,12	0,20	0,04	0,03	0,00
Wegerich 06 100m	0,05	0,01	8,52	0,54	0,40	0,12	0,60	0,01	0,11	0,04	32,35	0,92	0,17	0,08	0,03	0,00
Wegerich 06 Vgl.	0,06	0,03	8,00	0,39	0,42	0,09	0,45	0,09	0,11	0,01	36,88	6,28	0,05	0,00	0,04	0,04
	nicht		nicht		nicht		nicht		nicht		nicht		nicht		nicht	
Wegerich 05 0,1m	gemessen		gemessen		gemessen		gemessen		gemessen		gemessen		gemessen		gemessen	
Wegerich 05 1m	0,44	0,02	18,69	0,19	1,32	0,05	0,66	0,01	0,65	0,06	95,24	0,56	1,61	0,76	0,32	0,28
Wegerich 05 2,5m	0,43	0,03	13,16	0,62	1,16	0,09	1,02	0,19	0,23	0,01	85,16	3,33	1,02	0,50	0,15	0,09
Wegerich 05 5m	0,23	0,05	16,78	0,50	1,04	0,15	3,91	0,12	0,21	0,05	90,53	6,82	0,45	0,19	0,05	0,05
Wegerich 05 10m	0,19	0,01	12,21	0,28	0,86	0,03	0,33	0,01	0,12	0,01	104,89	11,48	1,22	0,97	0,03	0,00
Wegerich 05 50m	0,23	0,01	9,41	0,25	0,80	0,01	0,13	0,05	0,36	0,39	86,93	4,04	0,09	0,03	0,02	0,03
Wegerich 05 100m	0,17	0,02	10,65	0,31	0,51	0,20	0,25	0,04	0,02	0,02	51,32	3,94	0,06	0,01	0,11	0,09

Tabelle 7.6: Gehalte von Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Pt und Rh in Proben von Schafgarbe der Jahre 2005 und 2006 in verschiedenen Entfernungen von der Bundesautobahn 5

Autobahn A5 Schafgarbe	Cd		Cu		Mo		Pb		Sb		Zn		Pt		Rh	
	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	ng/g	Stabw	ng/g	Stabw
Schafgarbe 06 0,1m	0,43	0,03	27,44	1,11	1,89	0,23	0,62	0,11	0,32	0,04	135,82	18,44	0,38	0,19	0,07	0,04
Schafgarbe 06 1m	0,35	0,05	27,91	1,29	1,97	0,23	0,71	0,03	0,23	0,04	69,33	11,04	0,48	0,16	1,32	1,07
Schafgarbe 06 2,5m	0,53	0,08	23,35	3,14	1,90	0,17	0,83	0,13	0,48	0,19	60,78	0,55	0,77	0,36	1,44	1,79
Schafgarbe 06 5m	0,20	0,02	15,71	0,62	0,90	0,05	0,46	0,04	0,12	0,02	30,70	1,54	0,32	0,08	0,02	0,01
Schafgarbe 06 10m	0,14	0,01	15,94	0,26	1,31	0,07	0,22	0,06	0,05	0,02	39,02	1,13	0,20	0,03	0,01	0,02
Schafgarbe 06 50m	0,09	0,01	9,04	0,26	0,64	0,06	0,60	0,03	0,06	0,04	36,96	3,97	0,38	0,10	0,05	0,03
Schafgarbe 06 100m	0,05	0,01	10,51	0,57	0,59	0,06	0,19	0,04	0,24	0,01	26,58	1,56	0,05	0,02	0,00	0,00
Schafgarbe 06 Vgl	0,18	0,02	13,17	0,54	0,65	0,07	0,27	0,06	0,27	0,35	38,45	0,79	0,77	0,07	0,15	0,13
Schafgarbe 05 0,1m	0,33	0,02	22,95	0,90	2,02	0,06	0,67	0,03	0,57	0,04	71,00	1,41	0,75	0,19	0,12	0,10
Schafgarbe 05 1m	0,34	0,01	24,44	1,01	2,15	0,08	0,96	0,11	0,63	0,02	49,85	0,87	0,87	0,29	0,23	0,20
Schafgarbe 05 2,5m	0,34	0,03	13,30	0,68	1,34	0,10	0,47	0,04	0,20	0,03	41,41	1,08	0,47	0,11	0,06	0,04
Schafgarbe 05 5m	0,23	0,01	20,27	0,81	1,97	0,08	0,84	0,10	0,28	0,02	48,25	3,98	1,07	0,25	0,10	0,03
Schafgarbe 05 10m	0,19	0,01	14,55	0,96	1,11	0,18	0,31	0,07	0,24	0,08	28,13	1,20	0,33	0,08	0,05	0,04
Schafgarbe 05 50m	0,14	0,12	11,50	9,18	1,08	0,78	0,15	0,10	0,07	0,03	19,27	16,05	0,11	0,06	0,03	
Schafgarbe 05 100m	0,13	0,01	13,52	3,81	1,34	0,48	0,18	0,11	0,02	0,01	24,48	7,32	0,06	0,01	0,03	

Tabelle 7.7: Gehalte von Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Pt und Rh im Weichgewebe von Würmern in verschiedenen Entfernungen von der Bundesautobahn 5

Autobahn A5 Regenwurm	Cd		Cu		Mo		Pb		Sb		Zn		Pt		Rh	
	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	µg/g	Stabw	ng/g	Stabw	ng/g	Stabw
L.rubellus 0,1m	4,22	0,38	57,82	6,17	6,16	1,12	17,22	0,99	1,79	0,55	513,99	36,56	27,58	4,23	1,03	0,23
L.rubellus 1m	4,19	0,16	30,09	2,20	1,75	0,12	43,95	2,31	0,35	0,04	444,46	13,74	17,64	6,17	2,66	1,96
L.rubellus 2,5m	5,14	0,29	18,11	1,79	2,19	0,29	20,49	2,78	0,20	0,08	368,95	31,38	7,51	2,71	0,28	0,13
L.rubellus 5m	3,84	0,03	16,50	0,47	4,56	0,22	22,76	1,97	0,16	0,02	317,36	8,44	3,46	2,87	0,65	0,07
L.rubellus 10m	1,78	0,10	11,20	0,72	3,47	0,42	21,60	0,96	0,08	0,01	257,72	17,12	4,62	1,69	0,35	0,08
L.rubellus 50m	1,67	0,05	20,34	1,09	2,31	0,10	7,39	0,09	0,12	0,01	263,64	12,57	1,37	0,41	0,11	0,04
L.rubellus 100m	2,39	0,13	7,42	0,52	0,63	0,02	3,20	0,16	0,08	0,00	201,38	12,99	1,00	0,45	0,06	0,03
L.rubellus Vgl	1,21	0,03	13,93	9,92	0,47	0,19	3,44	0,21	0,27	0,44	174,26	2,41	0,26	0,09	0,03	0,00

Tabelle 7.8: Gehalte von Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Pt und Rh in Leber, Niere und Muskel von Gelbhalsmäusen in verschiedenen Entfernungen von der Bundesautobahn 5

	Cd		Cu		Mo		Pb		Sb		Zn		Pt		Rh	
Autobahn A5 Maus Leber	[µg/g]	Stabw	[µg/g]	Stabw	[µg/g]	Stabw	[µg/g]	Stabw	[µg/g]	Stabw	[µg/g]	Stabw	ng/g	Stabw	ng/g	Stabw
Leber 0,1m	0,03	0,02	3,37	0,53	0,91	0,11	0,09	0,10	0,06	0,00	20,93	3,69	0,05	0,02	0,03	
Leber 10m	0,01	0,00	4,85	0,64	0,88	0,22	0,01	0,03	0,06	0,01	30,10	3,50	0,05	0,02	0,03	
Leber 50m	0,02	0,02	5,22	0,56	0,78	0,30	0,06	0,01	0,06	0,01	32,37	2,20	0,05	0,02	0,03	
Leber 100m	0,02	0,02	5,85	5,21	0,69	0,28	0,07	0,18	0,06	0,02	29,18	10,42	0,05	0,02	0,03	
Leber Vgl	0,03	0,03	5,67	0,34	0,75	0,10	0,06	0,05	0,06	0,00	31,21	2,91	0,05	0,01	0,03	
Autobahn A5 Maus Niere	[µg/g]	Stabw	[µg/g]	Stabw	[µg/g]	Stabw	[µg/g]	Stabw	[µg/g]	Stabw	[µg/g]	Stabw	ng/g	Stabw	ng/g	Stabw
Niere 0,1m	0,15	0,18	6,17	4,59	0,41	0,21	0,03	0,12	0,06	0,03	35,01	27,04	0,05	0,02	0,03	
Niere 10m	0,03	0,02	7,34	3,32	0,41	0,23	0,06	0,09	0,06	0,09	40,47	18,67	0,05	0,03	0,03	
Niere 50m	0,06	0,05	7,22	2,05	0,46	0,28	0,06	0,07	0,06	0,08	43,43	17,93	0,05	0,02	0,03	
Niere 100m	0,04	0,06	4,92	1,89	0,29	0,17	0,04	0,19	0,06	0,04	27,63	14,19	0,05	0,03	0,03	
Niere Vgl	0,08	0,08	2,77	0,44	0,35	0,06	0,27	0,14	0,06	0,00	13,95	2,11	0,13	0,09	0,03	
Autobahn A5 Maus																
Muskel	[µg/g]	Stabw	[µg/g]	Stabw	[µg/g]	Stabw	[µg/g]	Stabw	[µg/g]	Stabw	[µg/g]	Stabw	ng/g	Stabw	ng/g	Stabw
Muskel 0,1m	0,00	0,01	4,46	6,64	0,06	0,08	0,02	0,06	0,06	0,00	34,54	53,88	0,06	0,05	0,03	
Muskel 10m	0,01	0,01	13,66	5,58	0,26	0,27	0,10	0,08	0,06	0,10	92,91	35,59	0,05	0,02	0,03	
Muskel 50m	0,01	0,00	12,72	1,82	0,19	0,13	0,06	0,02	0,06	0,01	85,53	13,71	0,05	0,01	0,03	
Muskel 100m	0,00	0,00	2,18	1,28	0,04	0,04	0,01	0,02	0,06	0,01	17,21	14,51	0,05	0,03	0,03	
Muskel Vgl	0,00	0,00	1,39	0,48	0,01	0,01	0,06	0,02	0,06	0,00	12,09	3,24	0,05	0,01	0,03	

## Anhang II: Korrelationen

Tabelle 7.9: Korrelationskoeffizienten der oberen und unteren Bodenschichten

Obere Schicht	Cd	Cu	Mo	Pb	Sb	Zn	Pt	Rh
Cd	1,00	0,82	0,69	0,81	0,79	0,81	0,81	0,85
Cu	0,82	1,00	0,84	0,88	0,87	0,96	0,94	0,98
Mo	0,69	0,84	1,00	0,68	0,88	0,76	0,79	0,82
Pb	0,81	0,88	0,68	1,00	0,77	0,87	0,82	0,87
Sb	0,79	0,87	0,88	0,77	1,00	0,81	0,89	0,88
Zn	0,81	0,96	0,76	0,87	0,81	1,00	0,88	0,97
Pt	0,81	0,94	0,79	0,82	0,89	0,88	1,00	0,65
Rh	0,85	0,98	0,82	0,87	0,88	0,97	0,65	1,00
Untere Schicht	Cd	Cu	Mo	Pb	Sb	Zn	Pt	Rh
Cd	1,00	0,94	0,72	0,93	0,89	0,92	0,83	0,51
Cu	0,94	1,00	0,77	0,95	0,89	0,97	0,89	0,43
Mo	0,72	0,77	1,00	0,71	0,73	0,77	0,72	0,52
Pb	0,93	0,95	0,71	1,00	0,78	0,96	0,83	0,41
Sb	0,89	0,89	0,73	0,78	1,00	0,80	0,86	0,50
Zn	0,92	0,97	0,77	0,96	0,80	1,00	0,82	0,44
Pt	0,83	0,89	0,72	0,83	0,86	0,82	1,00	0,22
Rh	0,51	0,43	0,52	0,41	0,50	0,44	0,22	1,00



Tabelle 7.10: Korrelationskoeffizienten von Schafgarbe und Spitzwegerich aus dem Jahr 2006 mit dem Boden an der BAB 5

Schafgarbe								
Boden/Pflanze	Cd	Cu	Mo	Pb	Sb	Zn	Pt	Rh
Cd	0,76	0,78	0,75	0,68	0,69	0,68	0,58	0,49
Cu	0,84	0,93	0,87	0,75	0,59	0,64	0,60	0,29
Mo	0,83	0,72	0,61	0,69	0,56	0,52	0,48	0,40
Pb	0,77	0,85	0,81	0,67	0,63	0,54	0,65	0,39
Sb	0,89	0,91	0,75	0,67	0,49	0,69	0,42	0,31
Zn	0,70	0,84	0,81	0,70	0,59	0,52	0,55	0,21
Pt	0,87	0,90	0,90	0,60	0,62	0,78	0,57	0,52
Rh	0,85	0,90	0,85	0,60	0,60	0,67	0,45	0,35
Pflanze/Pflanze	Cd	Cu	Mo	Pb	Sb	Zn	Pt	Rh
Cd	1,00	0,82	0,78	0,74	0,69	0,70	0,48	0,42
Cu	0,82	1,00	0,91	0,54	0,57	0,75	0,35	0,16
Mo	0,78	0,91	1,00	0,56	0,68	0,78	0,43	0,25
Pb	0,74	0,54	0,56	1,00	0,71	0,59	0,26	0,28
Sb	0,69	0,57	0,68	0,71	1,00	0,75	0,56	0,47
Zn	0,70	0,75	0,78	0,59	0,75	1,00	0,32	0,25
Pt	0,48	0,35	0,43	0,26	0,56	0,32	1,00	0,65
Rh	0,42	0,16	0,25	0,28	0,47	0,25	0,65	1,00
Wegerich								
Boden/Pflanze	Cd	Cu	Mo	Pb	Sb	Zn	Pt	Rh
Cd	0,55	0,69	0,80	0,75	0,59	0,78	0,41	0,12
Cu	0,75	0,74	0,87	0,74	0,63	0,89	0,57	0,31
Mo	0,56	0,50	0,68	0,65	0,77	0,71	0,16	0,09
Pb	0,66	0,61	0,80	0,66	0,60	0,79	0,66	0,48
Sb	0,57	0,59	0,73	0,69	0,71	0,78	0,39	0,20
Zn	0,72	0,77	0,87	0,74	0,66	0,87	0,60	0,35
Pt	0,72	0,81	0,90	0,77	0,69	0,95	0,70	0,49
Rh	0,73	0,81	0,90	0,78	0,73	0,92	0,53	0,35
Pflanze/Pflanze	Cd	Cu	Mo	Pb	Sb	Zn	Pt	Rh
Cd	1,00	0,52	0,68	0,48	0,39	0,76	0,33	0,03
Cu	0,52	1,00	0,87	0,87	0,67	0,82	0,55	0,31
Mo	0,68	0,87	1,00	0,88	0,68	0,95	0,55	0,31
Pb	0,48	0,87	0,88	1,00	0,74	0,81	0,36	0,24
Sb	0,39	0,67	0,68	0,74	1,00	0,67	0,20	0,26
Zn	0,76	0,82	0,95	0,81	0,67	1,00	0,55	0,32
Pt	0,33	0,55	0,55	0,36	0,20	0,55	1,00	0,24
Rh	0,03	0,31	0,31	0,24	0,26	0,32	0,24	1,00

Tabelle 7.11: Korrelationskoeffizienten der Rotregenwürmer mit Boden und Pflanzen aus dem Jahr 2006

Boden/Wurm	Cd	Cu	Mo	Pb	Sb	Zn	Pt	Rh
Cd	0,58	0,81	0,24	0,77	0,58	0,55	0,78	0,45
Cu	0,64	0,92	0,52	0,83	0,74	0,76	0,81	0,60
Mo	0,71	0,77	0,28	0,69	0,81	0,52	0,58	0,38
Pb	0,44	0,84	0,43	0,91	0,55	0,70	0,75	0,57
Sb	0,66	0,77	0,37	0,69	0,75	0,57	0,68	0,52
Zn	0,61	0,95	0,58	0,87	0,68	0,73	0,83	0,68
Pt	0,64	0,85	0,52	0,72	0,78	0,72	0,79	0,32
Rh	0,64	0,93	0,56	0,83	0,73	0,72	0,63	0,50
Wurm/Wurm	Cd	Cu	Mo	Pb	Sb	Zn	Pt	Rh
Cd	1,00	0,76	0,40	0,42	0,68	0,46	0,59	0,44
Cu	0,76	1,00	0,60	0,84	0,69	0,69	0,80	0,69
Mo	0,40	0,60	1,00	0,34	0,38	0,50	0,39	0,79
Pb	0,42	0,84	0,34	1,00	0,56	0,56	0,68	0,48
Sb	0,68	0,69	0,38	0,56	1,00	0,45	0,51	0,45
Zn	0,46	0,69	0,50	0,56	0,45	1,00	0,52	0,61
Pt	0,59	0,80	0,39	0,68	0,51	0,52	1,00	0,21
Rh	0,44	0,69	0,79	0,48	0,45	0,61	0,21	1,00
Schafgarbe 2006								
Pflanze/Wurm	Cd	Cu	Mo	Pb	Sb	Zn	Pt	Rh
Cd	0,51	0,71	0,47	0,65	0,71	0,55	0,65	0,54
Cu	0,34	0,73	0,55	0,72	0,58	0,59	0,78	0,64
Mo	0,41	0,77	0,60	0,69	0,54	0,67	0,78	0,56
Pb	0,57	0,70	0,40	0,70	0,73	0,31	0,62	0,25
Sb	0,67	0,73	0,27	0,62	0,45	0,24	0,71	0,35
Zn	0,64	0,60	0,36	0,36	0,53	0,32	0,75	0,42
Pt	0,55	0,67	0,32	0,54	0,36	0,70	0,40	0,24
Rh	0,22	0,26	-0,32	0,31	0,20	0,31	0,38	0,09
Wegerich 2006								
Pflanze/Wurm	Cd	Cu	Mo	Pb	Sb	Zn	Pt	Rh
Cd	0,43	0,73	0,55	0,58	0,59	0,79	0,47	0,73
Cu	0,64	0,79	0,35	0,64	0,53	0,49	0,83	0,58
Mo	0,71	0,91	0,54	0,74	0,70	0,64	0,85	0,68
Pb	0,74	0,82	0,31	0,67	0,63	0,37	0,82	0,49
Sb	0,60	0,69	0,23	0,73	0,69	0,23	0,55	0,48
Zn	0,63	0,88	0,57	0,70	0,74	0,70	0,79	0,71
Pt	0,17	0,55	0,63	0,51	0,13	0,58	0,54	0,50
Rh	-0,04	0,28	0,31	0,43	0,06	0,29	0,36	0,27

Tabelle 7.12: Korrelationskoeffizienten der Mäuseorgane mit dem Boden, Pflanzen aus dem Jahr 2006 und Rotregenvormgewebe von der BAB 5

Boden	Leber				Niere				Muskel			
	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn
Cd	0,38	0,39	0,63	0,41	0,63	0,58	0,52	0,56	0,63	0,58	0,52	0,56
Cu	0,54	0,60	0,86	0,53	0,62	0,58	0,45	0,54	0,62	0,58	0,45	0,54
Mo	0,52	0,64	0,28	0,44	0,72	0,61	0,68	0,67	0,72	0,61	0,68	0,67
Zn	0,49	0,31	0,70	0,35	0,31	0,35	0,20	0,31	0,31	0,35	0,20	0,31
Schafgarbe 2006	Leber				Niere				Muskel			
	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn
Cd	0,54	0,78	0,68	0,60	0,89	0,88	0,86	0,87	0,89	0,89	0,89	0,84
Cu	0,67	0,75	0,78	0,65	0,70	0,66	0,62	0,61	0,64	0,65	0,65	0,54
Mo	0,46	0,63	0,78	0,55	0,62	0,51	0,61	0,47	0,55	0,55	0,56	0,47
Zn	0,44	0,62	0,65	0,52	0,73	0,77	0,78	0,75	0,70	0,68	0,66	0,59
Wegerich 2006	Leber				Niere				Muskel			
	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn
Cd	0,51	0,54	0,76	0,54	0,54	0,64	0,54	0,56	0,73	0,76	0,74	0,74
Cu	0,35	0,43	0,74	0,58	0,28	0,36	0,35	0,32	0,37	0,44	0,41	0,46
Mo	0,26	0,29	0,63	0,25	0,47	0,51	0,47	0,46	0,60	0,69	0,63	0,67
Zn	0,38	0,49	0,74	0,42	0,66	0,69	0,60	0,62	0,82	0,83	0,81	0,81
Wurm	Leber				Niere				Muskel			
	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn
Cd	0,59	0,22	0,38	0,41	0,11	0,20	0,05	0,17	0,22	0,20	0,12	0,24
Cu	0,18	0,45	0,59	0,40	0,56	0,54	0,65	0,58	0,65	0,60	0,56	0,66
Mo	0,32	0,33	0,73	0,28	0,50	0,41	0,35	0,38	0,53	0,46	0,44	0,59
Zn	0,29	0,31	0,67	0,43	0,31	0,33	0,30	0,32	0,56	0,52	0,45	0,62
Leber	Leber				Niere				Muskel			
	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn
Cd	1,00	0,82	0,72	0,81	0,34	0,39	0,26	0,38	0,70	0,68	0,61	0,65
Cu	0,82	1,00	0,81	0,93	0,36	0,46	0,34	0,44	0,65	0,67	0,60	0,67
Mo	0,72	0,81	1,00	0,76	0,29	0,45	0,42	0,41	0,50	0,56	0,58	0,59
Zn	0,81	0,93	0,76	1,00	0,21	0,32	0,18	0,31	0,54	0,55	0,49	0,55
Niere	Leber				Niere				Muskel			
	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn
Cd	0,34	0,36	0,29	0,21	1,00	0,75	0,68	0,73	0,63	0,55	0,59	0,55
Cu	0,39	0,46	0,45	0,32	0,75	1,00	0,85	0,96	0,67	0,67	0,58	0,69
Mo	0,26	0,34	0,42	0,18	0,68	0,85	1,00	0,84	0,54	0,56	0,52	0,58
Zn	0,38	0,44	0,41	0,31	0,73	0,96	0,84	1,00	0,66	0,64	0,55	0,65
Muskel	Leber				Niere				Muskel			
	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn
Cd	0,70	0,65	0,50	0,54	0,63	0,67	0,54	0,66	1,00	0,94	0,85	0,92
Cu	0,68	0,67	0,56	0,55	0,55	0,67	0,56	0,64	0,94	1,00	0,90	0,98
Mo	0,61	0,60	0,58	0,49	0,59	0,58	0,52	0,55	0,85	0,90	1,00	0,87
Zn	0,65	0,67	0,59	0,55	0,55	0,69	0,58	0,65	0,92	0,98	0,87	1,00

Tabelle 7.13: Anreicherungsfaktoren von Wurmgewebe gegenüber Spitzwegerich und Schafgarbe aus dem Jahr 2006 an den verschiedenen Entnahmestellen

Spitzwegerich 2006								
Entfernung [m]	Cd	Cu	Mo	Pb	Sb	Zn	Pt	Rh
0,1	22,7	2,5	2,8	16,0	1,2	3,4	43,9	13,0
1	19,1	1,5	1,0	63,5	0,7	5,1	44,6	404,6
2,5	44,0	1,6	2,0	26,9	0,4	6,8	4,4	0,5
5	17,2	2,0	8,1	39,5	0,8	6,2	9,5	13,5
10	15,5	1,1	5,4	141,6	1,9	5,1	4,7	2,9
50	20,3	2,1	3,4	40,1	0,3	7,7	6,9	3,8
100	50,9	0,9	1,6	5,4	0,7	6,2	6,0	2,1
Ref.	20,2	1,7	1,1	7,6	2,5	4,7	5,7	0,7

Schafgarbe 2006								
Entfernung [m]	Cd	Cu	Mo	Pb	Sb	Zn	Pt	Rh
0,1	9,7	2,1	3,3	27,7	5,6	3,8	72,6	14,7
1	12,1	1,1	0,9	61,5	1,5	6,4	36,9	8,8
2,5	9,7	0,8	1,2	24,8	0,4	6,1	9,8	0,2
5	19,4	1,1	5,0	49,4	1,3	10,3	10,7	26,9
10	12,6	0,7	2,6	98,4	1,8	6,6	23,0	23,8
50	18,4	2,3	3,6	12,3	2,0	7,1	3,7	2,2
100	44,0	0,7	1,1	17,0	0,3	7,6	20,1	82,0
Ref.	6,9	1,1	0,7	12,7	1,0	4,5	0,3	0,2

Tabelle 7.14: Anreicherungsfaktoren von Mäuseorganen gegenüber Spitzwegerich und Schafgarbe aus dem Jahr 2006 an den verschiedenen Entnahmestellen

Wegerich 2006												
	Leber				Niere				Muskel			
	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn
0,1m	0,13	0,15	0,42	0,14	0,79	0,27	0,19	0,23	0,02	0,20	0,03	0,23
10m	0,11	0,46	1,35	0,59	0,29	0,69	0,63	0,80	0,09	1,29	0,40	1,83
50m	0,26	0,54	1,14	0,95	0,71	0,75	0,67	1,27	0,10	1,33	0,28	2,50
100m	0,53	0,69	1,72	0,90	0,90	0,58	0,71	0,85	0,04	0,26	0,09	0,53
Ref	0,57	0,71	1,78	0,85	1,34	0,35	0,84	0,38	0,01	0,17	0,03	0,33

Schafgarbe 2006												
	Leber				Niere				Muskel			
	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn	Cd	Cu	Mo	Zn
0,1m	0,06	0,12	0,48	0,15	0,34	0,22	0,22	0,26	0,01	0,16	0,03	0,25
10m	0,09	0,30	0,67	0,77	0,24	0,46	0,31	1,04	0,07	0,86	0,20	2,38
50m	0,23	0,58	1,22	0,88	0,65	0,80	0,72	1,17	0,09	1,41	0,30	2,31
100m	0,45	0,56	1,17	1,10	0,78	0,47	0,48	1,04	0,04	0,21	0,06	0,65
Ref	0,19	0,43	1,16	0,81	0,46	0,21	0,54	0,36	0,00	0,11	0,02	0,31

## Lebenslauf

Name: Christoph Sebastian Karl Josef Singer

Anschrift: Am Pfaffenpfad 14  
67459 Böhl-Iggelheim

Telefon: 06324/64804

Geburtsdatum: 13.11.1974

Geburtsort: Ludwigshafen/Rhein

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung: 1981-1985 Grundschule Böhl  
1985-1996 Hans-Purrmann-Gymnasium Speyer

Schulabschluss: Abitur 1996

Zivildienst: 1.7.1996 bis 31.7.1997 im Umweltschutzbereich  
bei der Gemeinde Waldsee

Studium: 1997-2003 Diplomstudiengang Biologie an der  
Universität Karlsruhe. Thema:  
Untersuchungen zur Induktion metallbindender  
Proteine und Hitzeschockproteine in  
Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) durch die  
Platingruppenelemente Platin, Palladium und  
Rhodium.

Studienabschluss: Abgabe der Diplomarbeit: 7/2003  
Gesamtnote Diplom: gut (1,8)

Promotion: Beginn der Promotion am 1.10.2003 an der  
Universität Karlsruhe (TH), seit 6/2008 an der  
Universität Duisburg-Essen. Abschluss am  
26.03.2009 mit sehr gut (magna cum laude)

Böhl-Iggelheim, 14.04.2009



Hiermit erkläre ich, gem. § 6 Abs. 2, Nr. 6 der Promotionsordnung der Math.-Nat.-Fachbereiche zur Erlangung des Dr. rer. nat., dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und mich keiner anderen als der angegebenen Hilfsmittel bedient habe.

Essen, den

**Erklärung:**

Hiermit erkläre ich, gem. § 6 Abs. 2, Nr. 7 der Promotionsordnung der Math.-Nat.-Fachbereiche zur Erlangung der Dr. rer. nat., dass ich das Arbeitsgebiet, dem das Thema *„Ökosystemtransfer und Cytotoxizität der Platingruppenmetalle Platin und Rhodium und weiterer Kfz-emittierter Schwermetalle“* zuzuordnen ist, in Forschung und Lehre vertrete und den Antrag von *Christoph Singer* befürworte.

Essen, den

**Erklärung:**

Hiermit erkläre ich, gem. § 6 Abs. 2, Nr. 8 der Promotionsordnung der Math.-Nat.-Fachbereiche zur Erlangung des Dr. rer. nat., dass ich keine anderen Promotionen bzw. Promotionsversuche in der Vergangenheit durchgeführt habe und dass diese Arbeit von keiner andern Fakultät abgelehnt worden ist.

Essen, den